

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Januar 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/04588 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07334

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2001 (27.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 32 611.0 7. Juli 2000 (07.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **KESSLER, Arnd** [DE/DE]; Am Borsberg 44, 51375 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAYERSDÖRFER, Rolf** [DE/DE]; Am Neettesfeld 17, 40589 Düsseldorf (DE). **NITSCH, Christian** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE). **RICHTER, Bernd** [DE/DE]; In den Weiden 61, 42799 Leichlingen (DE). **SUNDER,**

Matthias [DE/DE]; Sophienstr. 2, 40597 Düsseldorf (DE). **HOLDERBAUM, Thomas** [DE/DE]; Holbeinstr. 11, 40789 Monheim (DE). **SCHMIEDEL, Peter** [DE/DE]; Graudenzer Str. 27, 40599 Düsseldorf (DE). **SORG, Rainer** [DE/DE]; Donkwall 9b, 47906 Kempen (DE). **JEKEL, Maren** [DE/DE]; Bankstr. 79, 40476 Düsseldorf (DE). **PEGELOW, Ulrich** [DE/DE]; Benrodestr. 33, 40597 Düsseldorf (DE). **VOLK, Harald** [DE/LU]; 12, rue du Park, L-3939 Mondercange (LU). **GREGER, Manfred** [DE/LU]; 2, rue du Moulin, L-3857 Schifflange (LU). **SCHLIENZ, Markus** [DE/DE]; Im Treff 12, 54296 Trier (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DISHWASHER AGENT WITH ADDITIONAL USES

(54) Bezeichnung: MASCHINENGESCHIRRSPÜLMITTEL MIT ZUSATZNUTZEN

(57) Abstract: The invention relates to a cleaning agent for dishwashers comprising a first part (basic composition), which mainly acts during the main cleaning cycle of the dishwasher, and a second part, which mainly acts during the rinsing cycle of the dishwasher as a result a suitable coating. The second part contains one or several substances form the following group: detergency builders, acidifying agents, chelate complex builders or coating inhibiting polymers.

(57) Zusammenfassung: Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, die einen ersten Teil (Basiszusammensetzung), der seine Wirkung im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet; und einen zweiten Teil, der durch geeignete Beschichtung seine Wirkung im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet, umfassen, wobei der zweite Teil einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.



WO 02/04588 A1

„Maschinengeschirrspülmittel mit Zusatznutzen“

Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel mit kontrollierter Wirkstoff-Freisetzung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Maschinengeschirrspülmittel, die über ein System verfügen, das eine kontrollierte Freisetzung wenigstens eines Wirkstoffs im Reinigungsprozeß und mindestens eines Wirkstoffs im Nachbehandlungsprozeß erlaubt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Maschinengeschirrspülmittel. Die Erfindung betrifft auch Reinigungsverfahren unter Verwendung der genannten Maschinengeschirrspülmittel.

Über lange Zeit war es üblich, dem Verbraucher Reinigungsmittel in Form Bulk-verpackter Ware zur Verfügung zu stellen und es dem Verbraucher bei der Anwendung zu überlassen, das Reinigungsmittel entsprechend den Anwendungserfordernissen zu dosieren, die von der Wasserhärte, der Art, Menge und/oder dem Verschmutzungsgrad des Reinigungsguts, der Menge der Reinigungsflotte und auch anderen Parametern abhingen.

Im Hinblick auf den Wunsch des Verbrauchers, einfacher und bequemer dosierbare Reinigungsmittel zu erhalten, wurden diese zunehmend in einer Form bereitgestellt, die ein Einzelfall-abhängiges Dosieren überflüssig macht: Reinigungsmittel wurden in abgemessenen Portionen formuliert, die alle Komponenten enthalten, die für einen Reinigungsgang erforderlich sind. Bei festen Produkten wurden derartige Portionen häufig zu (mitunter mehrere Phasen enthaltenden) Formkörpern wie Granulaten, Perlen, Tabletten ("Tabs"), Quadern, Briketts usw. geformt, die als Ganzes in die Flotte dosiert werden. Flüssige Produkte wurden in wasserlösliche Umhüllungen eingebracht, die sich bei Kontakt mit der wäßrigen Flotte lösen und den Inhalt in die Flotte freisetzen.

Nachteilig an diesen Lösungen ist, daß alle Komponenten, die im Verlauf eines Reinigungsgangs benötigt werden, gleichzeitig in die wäßrige Flotte gelangen. Dabei treten nicht nur Probleme der Inkompatibilität bestimmter Komponenten eines Reinigungsmittels mit anderen Komponenten auf, sondern es wird auch unmöglich, gezielt bestimmter Komponenten zu einem definierten Zeitpunkt in die Flotte zu dosieren.

Im Stand der Technik wurden inzwischen Wege beschrieben, auf denen einzelne Reinigungsmittel-Komponenten gezielt und zu einem definierten Zeitpunkt während der Anwendung dosiert werden können. So wird beispielsweise die temperaturgesteuerte Freisetzung von Wirkstoffen beschrieben, die es ermöglicht, Aktivstoffe wie Tenside, Bleichmittel, Soil-Release-Polymere und dergleichen entweder im Spül- oder Reinigungsgang oder sogar im Nachbehandlungsgang, beispielsweise im Klarspülgang beim maschinellen Geschirrspülen, freizusetzen. Mittlerweile sind entsprechende Produkte mit integriertem Klarspüler im Handel erhältlich.

Diese sogenannten „2in1“-Produkte führen zu einer Vereinfachung der Handhabung und nehmen dem Verbraucher die Last der zusätzlichen Dosierung zweier unterschiedlicher Produkte (Reiniger und Klarspüler) ab. Dennoch sind zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen zwei Dosiervorgänge erforderlich, da nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden muß. Diese Wasserenthärtungssysteme bestehen aus Ionenaustauscherpolymeren, welche das der Maschine zulaufende Hartwasser enthärten und im Anschluß an das Spülprogramm durch eine Spülung mit Salzwasser regeneriert werden.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Produkt bereitzustellen, das pro Anwendung nur einmal dosiert werden muß, ohne daß auch nach einer höheren Anzahl von Spülzyklen die Dosierung eines anderen Produkts und damit ein zweifacher Dosiervorgang notwendig würde. Es sollte ein Produkt bereitgestellt werden, das zusätzlich zum „eingebauten Klarspüler“ das Auffüllen des Regeneriersalzbehälters überflüssig macht und damit die Handhabung weiter vereinfacht. Dabei sollte die Leistung des Produkts das Leistungsniveau herkömmlicher Dreiproduktodosierungen (Salz-Reiniger-Klarspüler) bzw. neuartiger Zweiproduktodosierungen („2in1“-Reiniger-Klarspüler) erreichen oder übertreffen.

Es wurde nun gefunden, daß der Zusatz von Regeneriersalz zu Haushaltsgeschirrspülmaschinen nicht notwendig ist, wenn Verbindungen bestimmter Substanzklassen in den Klarspülgang eingebracht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, umfassend

- a) einen ersten Teil (Basiszusammensetzung), der seine Wirkung im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet; und
- b) einen zweiten Teil, der durch geeignete Beschichtung seine Wirkung im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet,

bei denen der zweite Teil einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.

Diese Stoffe, deren Verwendung im Klarspülgang im Stand der Technik bislang nicht beschrieben wurde, führen dazu, daß Klarspülgänge statt mit enthärtetem Wasser auch mit normal hartem Leitungswasser ohne Leistungsverlust durchgeführt werden können. Die genannten Gruppen umfassen Substanzen, von denen einige im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind. Diese werden nachfolgend beschrieben.

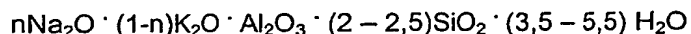
Die wichtigsten Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln sind Gerüststoffe. Im zweiten Teil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können dabei alle üblicherweise in Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crossfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A X

und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimesaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100°

wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

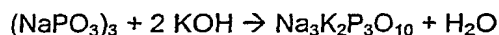
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ g cm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ g cm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{--O}]_n\text{--Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat

und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% P_2O_5$, $25\% K_2O$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Weitere geeignete Gerüststoffe sind Carbonate, Hydrogencarbonate sowie die Salze von Oligocarbonsäuren, zum Beispiel Gluconate, Succinate und insbesondere Citrate. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bei denen der zweite Teil einen oder mehrere Gerüststoffe aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Trinatriumcitrat in Mengen oberhalb von 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 15 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Acidifizierungsmittel sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Inhaltsstoff für den zweiten Teil geeignet. Stoffe aus dieser Gruppe sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%). Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil ein oder mehrere Acidifizierungsmittel aus der Gruppe Citronensäure, Adipinsäure, Äpfelsäure,

Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen für den zweiten Teil stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizählig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verb. durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyaminen, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reinigungsmittel, bei denen der zweite Teil ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren.

- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren -auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Bei den belagsinhibierenden Polymeren als Inhaltsstoff des zweiten teils sind insbesondere Reinigungsmittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der zweite Teil ein oder mehrere belagsinhibierende Polymere aus der Gruppe der kationischen Homo- oder Copolymere. insbe-

sondere Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid, Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, Polymere, die als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen aufweisen, kationische Polymerisate von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranalogen Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

Einen weiterer bevorzugter Inhaltsstoff für den zweiten Teil stellen bestimmte Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere dar. So sind auch Reinigungsmittel, deren zweiter Teil ein oder mehrere Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel I als Monomer bevorzugt,



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

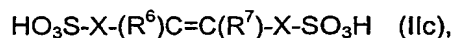
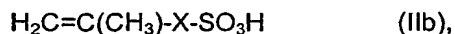
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel II bevorzugt,



in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln IIa, IIb und/oder IIc,



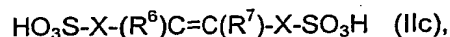
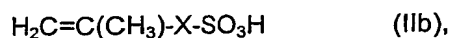
in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)-$ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-C(CH_3)_2-$ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel IIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel IIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ in Formel IIb), Allylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel IIa), Methallylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel IIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel IIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel IIb), Styrolsulfonsäure ($X = C_6H_4$ in Formel IIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel IIa), 3-Sulfopropylacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel IIa), 3-Sulfopropylmethacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel IIb), Sulfomethacrylamid ($X = -C(O)NH-$ in Formel IIb), Sulfomethylmethacrylamid ($X = -C(O)NH-CH_2-$ in Formel IIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt im zweiten Teil enthaltene Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Insbesondere bevorzugte Reinigungsmittel enthalten im zweiten Teil ein oder mehrere Copolymere aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln IIa, IIb und/oder IIc:



in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$

- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Die im zweiten Teil enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So ist beispielsweise ein erfindungsgemäßes RM bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß im zweiten Teil ein oder mehrere Copolymere enthalten sind, die Struktureinheiten der Formel III



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei

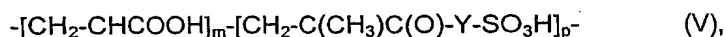
Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppenhaltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppenhaltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Verwendung im zweiten Teil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel IV

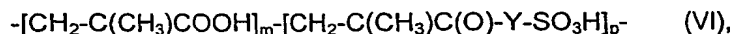


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, deren zweiter Teil ein oder mehrere Copolymere, die Struktureinheiten der Formel V



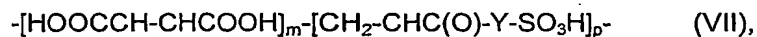
enthält, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Reinigungsmittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der zweite Teil ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formel VI



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei

Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Reinigungsmitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ein oder mehrere Copolymere im zweiten Teil enthalten sind, die Struktureinheiten der Formel VII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind und zu Reinigungsmitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß der zweite Teil ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formel VIII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Reinigungsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung in den erfindungsgemäß im zweiten Teil enthaltenen Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der erfindungsgemäß im zweiten Teil enthaltenen Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

Neben dem Zusatznutzen, auf die Dosierung von Regeneriersalz verzichten zu können, machen die erfindungsgemäßen Produkte auch die zusätzliche Dosierung eines Klarspülmittels überflüssig. Der Klarspüleffekt kann dabei deutlich verbessert werden, wenn die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel Tenside, insbesondere nichtionische Tenside, enthalten. Die Tenside können dabei sowohl im ersten Teil (der „Basiszusammensetzung“) enthalten sein und über Laugenverschleppung oder andere Phänomene in den Klarspülgang gelangen, als auch Bestandteil des zweiten Teils sein, der durch die Beschichtung seine Wirkung im wesentlichen erst im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind dabei Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen der zweite Teil zusätzlich 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält, wobei sich die Gewichtsangaben auf den zweiten Teil inklusive Beschichtung beziehen.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole

mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

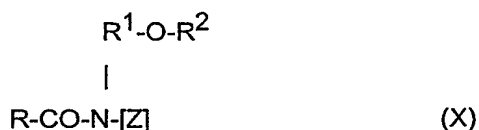
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IX),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (X),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Insbesondere sind Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel, die ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, daß sie im zweiten Teil nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüberhinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

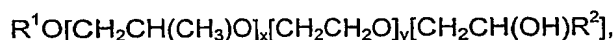
Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanele oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propy-

lenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Reinigungsmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

Selbstverständlich können die vorstehend genannten Tenside zusätzlich im ersten Teil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten sein. Es ist darüber hinaus auch möglich, daß der

zweite Teil tensidfrei formuliert wird und die vorstehend genannten Tenside sämtlich im ersten Teil vorliegen (siehe unten).

Neben einem oder mehreren Stoffen aus den Gruppen der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere und den optional enthaltenen Tensiden kann der zweite Teil weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten. Insbesondere ein Gehalt an Bleichmitteln und/oder Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren und/oder Enzymen und/oder Korrosionsinhibitoren (Silberschutzmitteln) und/oder Farbstoffen und/oder Duftstoffen im zweiten Teil kann weitere anwendungstechnische Vorteile bringen.

Erfindungsgemäß weist der zweite Teil eine geeignete Beschichtung auf, die bewirkt, daß die Inhaltsstoffe des zweiten Teils im wesentlichen erst im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine freigesetzt werden und ihre Wirkung entfalten. Eine solche Beschichtung, neudeutsch oft als „Coating“ bezeichnet, weist in Abhängigkeit vom gewählten Material üblicherweise Stärken von 10 bis 1000 µm auf, wobei Schichtdicken zwischen 20 und 800 µm, insbesondere zwischen 50 und 400 µm im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind.

Die Beschichtung kann dabei einheitlich zusammengesetzt sein, z.B. aus einem einzigen Stoff bestehen, es ist aber auch möglich, daß mehrlagige Beschichtungen zum Einsatz kommen, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei-, drei- oder vierlagige Beschichtungen bevorzugt sind.

Die Beschichtung schützt den zweiten Teil vor vorzeitiger Auflösung im Hauptreinigungsgang und eventuellen Zwischenspülgängen. Im Klarspülgang muß die Beschichtung zügig aufgelöst oder andersartig zerstört werden, um die Inhaltsstoffe des zweiten Teils freizusetzen. Hierbei kommen mehrere Freisetzungsmechanismen in Betracht, die veränderte Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien in Abhängigkeit variierender äußerer Bedingungen nutzen. Auf diese Weise werden in der Geschirrspülmaschine vorherrschende Bedingungen, die im Hauptreinigungs- und Klarspülgang unterschiedlich sind, genutzt, um den zweiten Teil in den Klarspülgang zu überführen. Durch Änderung der äußeren Bedingung „schaltet“ die Beschichtung und gibt den zweiten Teil frei. Als „Schalter“ bieten sich temperaturgesteuerte und/oder enzymgesteuerte und/oder redoxgesteuerte und/oder elektrolytgesteuerte und/oder pH-gesteuerte Systeme an.

Temperaturgesteuerte Systeme können beispielsweise darin bestehen, den zweiten Teil mit einer Substanz zu beschichten, die erst oberhalb einer bestimmten Temperatur schmilzt und dann weggespült wird oder erst oberhalb einer bestimmten Temperatur im Anwendungsmedium löslich wird. Solche Hüllsubstanzen, die weiter unten ausführlich beschrieben werden, sind beispielsweise Paraffine.

Ein weiterer Mechanismus der Temperatursteuerung läßt sich mit Substanzen verwirklichen, die sich bei niedrigen Temperaturen besser lösen als bei hohen. Solche Substanzen mit einer sog.

nannten „low critical solution temperature“ werden als LCST-Substanzen oder auch als Substanzen mit unterer kritischer Entmischungstemperatur bezeichnet. Um bei diesen Substanzen eine Auflösung bei erstmaligem Wasserzutritt in die Maschine (vor dem Hauptreinigungsgang) zu verhindern, müssen sie mit einer weiteren Beschichtung versehen werden, die sich während des Hauptreinigungsgangs löst oder andersartig zerstört wird. Bei den heißen Temperaturen des Reinigungsgangs schützt die LCST-Substanz den zweiten Teil, während sie sich bei den niedrigen Temperaturen des Klarspülgangs auflöst und die Inhaltsstoffe freisetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des zweiten Teils ein LCST-Polymer umfaßt.

Das Reinigungsmittel läßt sich besonders vorteilhaft in maschinellen Verfahren einsetzen, wo der Wirkstoff in einem Spülgang nach dem Reinigungsschritt freigesetzt werden soll. Beispiele sind das maschinelle Reinigen von Geschirr sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich. Durch die erfindungsgemäße Konfektionierung bleiben die Wirkstoffe nach einer Wärmebehandlung in einem flüssigen Medium, z. B. nach dem Hauptspülgang, zumindest teilweise unverändert und der Wirkstoff wird erst nach dem Abkühlen im Anschluss an die Wärmebehandlung, also im Spülgang, freigesetzt.

Gemäß der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der zweite Teil mit einer LCST-Substanz beschichtet. Diese Substanzen sind in der Regel Polymere. Je nach Anwendungsbedingungen sollte die untere kritische Entmischungstemperatur zwischen Raumtemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung, zum Beispiel zwischen 20°C, vorzugsweise 30°C und 100°C liegen, insbesondere zwischen 30°C und 50°C. Dabei sind Reinigungsmittel, bei denen die untere kritische Entmischungstemperatur des LCST-Polymers zwischen 20°C und 90°C liegt, bevorzugt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignetes LCST-Polymer ist beispielsweise Polyvinylcaprolactam (PVCap).

Weiter bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das LCST-Polymer ausgewählt ist aus Cellulosederivaten, Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymeren von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylamiden und/oder Acrylaten bzw. Acrylsäuren. Die LCST-Substanzen sind besonders bevorzugt ausgewählt aus alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysacchariden, Celluloseethern, Polyisopropylacrylamid, Copolymeren des Polyisopropylacrylamids sowie Blends dieser Substanzen. Entsprechende Reinigungsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das LCST-Polymer ausgewählt ist aus Celluloseethern, Polyisopropylacrylamid, Copolymeren des Polyisopropylacrylamids sowie Blends dieser Substanzen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Beispiele für alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Polysaccharide sind Methylhydroxypropylmethylcellulose (MHPC), Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hydroxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC), Methylcellulose (MC) und Propylcellulose (PC) und deren Gemische, wobei Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie die Alkalisalze der CMC und die leicht ethoxylierte MC oder Gemische der voranstehenden bevorzugt sind.

Weitere Beispiele für LCST-Substanzen sind Celluloseether sowie Gemische von Celluloseethern mit Carboxymethylcellulose (CMC). Weitere Polymere, die eine untere kritische Entmischungstemperatur in Wasser zeigen und die ebenfalls geeignet sind, sind Polymere von Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymere von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylaten und/oder Acrylsäuren oder Gemische von miteinander verschlungenen Netzwerken der oben genannten (Co)Polymere. Geeignet sind außerdem Polyethylenoxid oder Copolymere davon, wie Ethylenoxid/Propylenoxidcopolymere und Pfropfcopolymere von alkylierten Acrylamiden mit Polyethylenoxid, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol und Copolymere davon, Polyvinylmethylether, bestimmte Proteine wie Poly(VATGVV), eine sich wiederholende Einheit in dem natürlichen Protein Elastin und bestimmte Alginat. Gemische aus diesen Polymeren mit Salzen oder Tensiden können ebenfalls als LCST-Substanz verwendet werden. Durch derartige Zusätze oder durch den Vernetzungsgrad der Polymere kann die LCST (untere kritische Entmischungstemperatur) entsprechend modifiziert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der zweite Teil mit einem weiteren Material beschichtet, welches bei einer Temperatur oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Substanz löslich ist bzw. einen Schmelzpunkt oberhalb dieser Temperatur oder eine retardierte Löslichkeit aufweist, also oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Schicht freigesetzt werden kann. Diese Schicht dient dazu, das Gemisch aus Wirkstoff und LCST-Substanz vor Wasser oder anderen Medien, die diese vor der Wärmebehandlung auflösen können, zu schützen. Diese weitere Schicht sollte bei Raumtemperatur nicht flüssig sein und hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt oder Erweichungspunkt bei einer Temperatur, die gleich oder oberhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur des LCST-Polymers liegt. Besonders bevorzugt liegt der Schmelzpunkt dieser Schicht zwischen der unteren kritischen Entmischungstemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung. In einer besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform werden die LCST-Polymere und die weitere Substanz miteinander vermischt und auf das zu verkaufende Material aufgebracht.

Die weitere Substanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 35°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, dass der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 35°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf. Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwaxe verstanden. Als Beschichtungsmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist als weitere Substanz einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetrasaccharid), Octadecylal, Myristylalcohol oder Melicetylalcohol. Die Beschichtung kann

gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Beschichtung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Weitere geeignete Stoffe mit einem Schmelzpunkt oberhalb der LCST des darunterliegenden Beschichtungsmaterials sind gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Paraffine).

Als Beschichtungsmaterialien eignen sich auch alle wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und wasserunlöslichen Polymere, die einen Schmelzpunkt aufweisen, der oberhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur des erfindungsgemäß eingesetzten LCST-Polymers liegt oder oberhalb dieser Temperatur löslich sind. Geeignete Polymere sind bei Raumtemperatur feste Polyethylenglycole, Polyvinylalkohole, Polyacrylsäure und deren Derivate. Desweiteren hat sich auch Gelatine als geeignet erwiesen. Besonders bevorzugt wird Polyvinylacetat (PVAc) als Material zum Schutz der LCST-Schicht („Topcoating“) eingesetzt.

Mitunter kann es zum Schutz der LCST-Polymerschicht bereits ausreichen, wenn es durch ein wasserlösliches Coating von zunächst kaltem Wasser abgeschirmt wird. Dieses Wasserlösliche Coating muß lediglich eine ausreichend verzögerte Löslichkeit aufweisen, so dass die Schicht hinreichend lange stabil ist. Hierfür können z.B. Polyalkylenglycole mit bevorzugt höherem Molekulargewicht eingesetzt werden.

Der zweite Teil kann in an sich bekannter Weise mit der LCST-Substanz und/oder dem weiteren Material beschichtet werden. Hierbei können die Substanzen z.B. als Schmelze oder in Form einer Lösung oder Dispersion aufgesprüht werden, oder das Gemisch kann in die Schmelze, Lösung oder Dispersion eingetaucht oder in einem geeigneten Mischer damit vermischt werden. Auch das Beschichten in einer Wirbelbettapparatur ist möglich. Beim Sprühverfahren eignen sich alle in der Pharmazie und Lebensmitteltechnologie etablierten Verfahren zur Herstellung von beschichteten Tabletten, Kapseln und Partikeln. Die Polymersuspension bzw. -lösung wird dabei entweder diskontinuierlich in kleinen Portionen aufgesprüht, wobei die Partikel z.B. auf einem Förderband durch einen Flüssigkeitsschleier transportiert und anschließend im Luftstrom getrocknet werden oder kontinuierlich bei gleichzeitiger Trocknung durch den eingeblasenen Luftstrom in Wirbelschicht-, Fließbett- oder Flugschichtumhüllungsgeräten versprüht. Denkbar ist auch das Dragierverfahren, wenn den Dragiersirupen LCST-Polymere in ausreichend hoher Konzentration zugefügt werden. Das Aufbringen der zweiten Schicht erfolgt analog.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Inhaltsstoffe des zweiten Teils durch eine enzymgesteuerte Beschichtung freigesetzt. Hierbei werden enzymatisch abbaubare (enzym-sensitive) Materialien als Beschichtungsmaterial eingesetzt. Die üblicherweise in Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme bewirken nach einer bestimmten Einwirkzeit einen Abbau des enzym-sensitiven Beschichtungsmaterials und damit einhergehend eine Freisetzung des oder der im zweiten Teil eingeschlossenen Wirkstoffe der Reinigungsmittel.

Als enzym-sensitive Materialien kommen vorzugsweise Cellulosederivate, Stärke oder Stärkederivate, partiell oxidierte Stärkederivate, Glyceride, bestimmte Proteine und Mischungen aus diesen in Betracht. Als Enzyme werden in Reinigungsmitteln vorzugsweise Proteasen, Amylasen und/oder Lipasen eingesetzt.

Erfindungsgemäße Mittel können dabei so hergestellt werden, dass herkömmliche feste Reinigungsmittel oder Komponenten hierfür, die als Granulate und/oder Agglomerate, als Pellets, Extrudate, Tabletten oder in Kapselform vorliegen, mit dem enzym-sensitiven Material beschichtet werden. Werden derartige enzymhaltige Mittel oder Komponenten für Reinigungsmittel zusammen mit herkömmlichen Reinigungsmitteln in Reinigungsflotten eingebracht, so erfolgt die Freisetzung der eingeschlossenen Wirkstoffe erst nach dem zumindest partiellen Abbau der enzym-sensitiven Beschichtungsmaterialien.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass als (physiko-)chemischer Schalter, welcher eine kontrollierte Wirkstofffreisetzung bewirkt, ein Redoxsystem eingesetzt wird. Wie bei der enzymgesteuerten Wirkstofffreisetzung können auch bei der redox-gesteuerten Wirkstofffreisetzung die Redox-Materialien als Beschichtungsmaterial insbesondere von Formkörpern, beispielsweise Tabletten, oder Kapseln von Wirkstoffen von Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Nach einer bestimmten Einwirkzeit von üblicherweise in Reinigungsmitteln enthaltenen redoxaktiven Komponenten kommt es zu einer chemischen Veränderung des redox-sensitiven Beschichtungsmaterials und damit einhergehend eine Freisetzung des oder der in den beschichteten Formkörpern, Granulaten oder Kapseln eingeschlossenen Wirkstoffe der Reinigungsmittel.

Als redox-sensitive Materialien kommen insbesondere oxidationsempfindliche organische und anorganische Substanzen einschließlich Polymeren in Betracht. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Polyvinylpyridin als redox-sensitivem Material. Als redoxaktive Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln sind insbesondere Oxidationsmittel wie Percarbonat und dergleichen, insbesondere in Kombination mit Bleichaktivatoren, vor allem Tetraacetylenhildiamin (TAED) und weitere übliche Bleichaktivatoren, zu nennen.

Erfindungsgemäße feste Mittel können dabei so hergestellt werden, daß herkömmliche feste Reinigungsmittel oder Komponenten hierfür, die als Granulate und/oder Agglomerate, als Pellets, Extrudate, Tabletten oder in Kapselform vorliegen, mit dem redoxsensitiven Material beschichtet werden. Werden redoxsensitive Materialien enthaltende Mittel oder redoxsensitive Materialien enthaltende Komponenten für Reinigungsmittel zusammen mit herkömmlichen Reinigungsmitteln in Reinigungsflotten eingebracht, so erfolgt die Freisetzung der eingeschlossenen Wirkstoffe erst nach dem zumindest partiellen oxidativen Abbau der redoxsensitiven Beschichtungsmaterialien.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann auch ein (physiko-)chemischer Schalter eingesetzt werden, der eine elektrolytgesteuerte Wirkstofffreisetzung bewirkt. Hier kann dabei der Unterschied im Elektrolytgehalt zwischen dem Reinigungsgang und dem Klarspülgang bei maschinellen Geschirrspülen ausgenutzt werden. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher ein Reinigungsmittel, bei dem der zweite Teil mit einer elektrolytsensitiven Substanz beschichtet ist, wobei der/die Wirkstoff(e) des zweiten Teils infolge einer auftretenden Änderung der Elektrolytkonzentration freigesetzt wird/werden.

Eine solche Beschichtung mit einem Material, das sich bei niedriger Ionenstärke besser löst als bei hoher, im folgenden „elektrolytsensitives Material“ genannt, setzt den zweiten Teil in Abhängigkeit von der Salinität bei der Anwendung frei. Als elektrolytsensitive Materialien, kommen folgende Stoffklassen in Betracht:

- a) Cellulosederivate, z.B. Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose mit verschiedenen Substitutionsgraden
- b) Polyvinylalkohole mit verschiedenen Verseifungsgraden und Molekulargewichten
- c) Polyelektrolyte z.B. Polyacrylate und besonders bevorzugt Polystyrolsulfonat

Diese Materialien besitzen eine gute Löslichkeit in reinem Wasser oder bei geringer Ionenbelastung, werden aber in Gegenwart höherer Salzkonzentrationen schwer- oder unlöslich. Die jeweils benötigte Salzkonzentration, um die Substanzen unlöslich zu machen, ist dabei unterschiedlich. Auch bei diesen „Schaltern“ kann es erforderlich sein, ein zweites Coating aufzubringen, das die erste Coatingschicht vor Auflösung durch reines Wasser zu Beginn des Reinigungsprogramms verhindert.

Betrachtet man den Prozeß des maschinellen Geschirreinigens, so liegt während des Reinigens der pH-Wert der Spülflotte bei etwa 10. Dementsprechend sind die wesentlichen im Markt erhältlichen Produkte für das maschinelle Geschirrspülen alkalihaltig. Insbesondere wird bei der überwiegenden Mehrzahl der maschinellen Geschirrspülmaschinen und ihrer unterschiedlichen Reinigungsprogramme die Spülflotte nach dem Reinigungsgang abgepumpt und durch Frischwasser ersetzt. Dabei kommt es, unabhängig von der Temperatur des Wassers, zu einem Abfall des pH-

Werts um etwa 1 bis 2 pH-Einheiten. Der genaue Wert des pH-Abfalls ist hierbei von der in der Maschine verbleibenden Restlaugenmenge abhängig, die bei etwa 2 % liegt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann daher eine pH-Wertänderung dazu genutzt werden, Wirkstoffe gezielt freizusetzen.

In dieser Ausführungsform der Erfindung werden dabei solche (physiko-)chemischen Schalter als Beschichtungsmaterial für den zweiten Teil eingesetzt, welche bei einer Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften erfahren. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, dass solche Substanzen als (physiko-)chemische Schalter eingesetzt werden, die infolge einer in der Anwendungsflotte auftretenden Änderung des pH-Werts eine erhöhte Löslichkeit in Wasser aufweisen. Alternativ oder zusätzlich sind solche Schaltersubstanzen bevorzugt, die bei der entsprechenden Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung, insbesondere eine Abnahme der Diffusionsdichte aufweisen. Vorteilhaft sind dabei Mittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die eine Substanz als (physiko-)chemischen Schalter enthalten, die bei einer in der Anwendungsflotte auftretenden Änderung des pH-Werts im Bereich von 11 bis 6, vorzugsweise von 10 bis 7 eine Änderung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften erfährt und dabei vorzugsweise bei einem abnehmenden pH-Wert im Bereich von 10 bis 7, insbesondere von 10 bis 8, eine erhöhte Löslichkeit in Wasser und/oder eine Abnahme der Diffusionsdichte aufweist.

Geeignete Substanzen, welche als derartige (physiko-)chemische Schalter eingesetzt werden können, sind basischer Natur und insbesondere basische Polymere und/oder Copolymere.

Das Prinzip der pH-abhängigen Wasserlöslichkeit beruht in der Regel auf einer Protonierung oder Deprotonierung funktioneller Seitengruppen der Polymermoleküle, wodurch sich deren Ladungszustand entsprechend ändert. Das Polymer muß nun so beschaffen sein, dass es sich in dem bei einem bestimmten pH-Wert stabilen geladenen Zustand in Wasser löst, im ungeladenen Zustand bei einem anderen pH-Wert hingegen ausfällt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere bei einem höheren pH-Wert eine niedrigere Wasserlöslichkeit aufweisen als bei tieferen pH-Werten oder sogar bei höheren pH-Werten wasserunlöslich werden.

Polymere mit pH-abhängiger Löslichkeit sind insbesondere aus der Pharmazie bekannt. Hier werden z.B. säureunlösliche Polymere verwendet, um Tabletten einen magensaftresistenten, jedoch im Darmsaft löslichen Überzug zu geben. Solche säureunlöslichen Polymere basieren meist auf Derivaten der Polyacrylsäure, die im sauren Bereich in undissoziierter und damit unlöslicher Form vorliegt, im alkalischen Bereich, typischerweise bei pH 8 aber neutralisiert wird und als Polyanion in Lösung geht.

Auch für den umgekehrten Fall – löslich im sauren Bereich, unlöslich im alkalischen Bereich – sind im Stand der Technik Beispiele bekannt. Diese Substanzen, bei denen die Polymerelemente meist aminosubstituierte Seitenketten tragen, werden z.B. zur Herstellung magensaftlöslicher Tabletten-überzüge genutzt. Sie lösen sich in der Regel bei pH-Werten unter 5 auf. Polymere, bei denen die Löslichkeitsänderung von löslich nach unlöslich bei höheren pH-Werten auftritt, sind aus der Pharmazie nicht bekannt, da diese pH-Werte physiologisch keine Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte geeignete Substanzen sind dabei basische (Co-)Polymere, welche Aminogruppen bzw. Aminoalkylgruppen aufweisen. Comonomere können beispielsweise übliche Acrylate, Methacrylate, Maleinate oder Derivate dieser Verbindungen sein. Ein besonders geeignetes Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer wird von der Firma Röhm vertrieben (Eudragit®).

Für die Anwendung kann aber neben der thermodynamischen Löslichkeit auch die Auflösungskinetik einer verfilmten Substanz oder die Abnahme ihrer mechanischen Stabilität von Bedeutung sein. Die Lösungskinetik der erfindungsgemäß eingesetzten Schaltersubstanzen ist bei Raumtemperatur bis in den alkalischen Bereich pH-abhängig, d.h., dass die Filme bei pH 10 deutlich länger stabil sind als bei einem pH-Wert von 8,5, obwohl sie bei beiden pH-Werten thermodynamisch löslich sind.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden daher Polymere eingesetzt, deren Wasserlöslichkeit zwischen dem pH-Wert 6 bis 7 umschlägt und die bei höheren pH-Werten schlechter löslich sind als bei niedrigeren. Geeignete Polymere enthalten, wie bereits oben beschrieben, basische Gruppen, beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Iminogruppen, Amidogruppen oder Pyridingruppen, allgemein solche, die ein quaternisierbares Stickstoffatom besitzen. Diese liegen bei niedrigeren pH-Werten protoniert vor, wodurch das Polymer löslich ist. Bei höheren pH-Werten geht das Molekül in den ungeladenen Zustand über und wird unlöslich. In der Regel erfolgt der Übergang – im folgenden „Schaltpunkt“ genannt, abhängig vom pK_B -Wert der basischen Gruppen und von deren Dichte entlang der Polymerkette, im Bereich saurer pH-Werte. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ferner ein Polymer, bei dem der Schaltpunkt in einem Bereich zwischen pH 6 und 7 liegt.

Diese Verschiebung des Schaltpunktes gelingt im Prinzip auf folgende Weise:

Abhängig vom pK_B -Wert erfolgt im Bereich höherer pH-Werte nur noch eine sehr geringe pH-abhängige Änderung des Ladungszustandes des Polymers in Lösung. Daher muß es gelingen, durch diese geringe Änderung des Ladungszustandes die Löslichkeit entscheidend zu beeinflussen. Das Polymer muß also genau eine solche Hydrophilie aufweisen, dass es in völlig ungeladenem Zustand unlöslich, jedoch bei einer bereits geringen Aufladung löslich wird.

Zur Einstellung der Hydrophilie können folgende Methoden eingesetzt werden:

- Copolymerisation eines Monomers mit basischer Funktion mit einem hydrophileren Monomer. Durch das Einbauverhältnis der jeweiligen Comonomeren wird der Schalterpunkt beeinflusst.
- Hydrophilierung des basischen Gruppen tragenden Polymers durch eine polymeranaloge Umsetzung. Durch den Modifikationsgrad wird der Schalterpunkt beeinflusst.

Neben der einfachen Hydrophilierung ist es auch möglich, basische Funktionen verschiedener pK_B -Werte einzuführen. Durch das Verhältnis beider Gruppen und die resultierende Hydrophilie des Moleküls kann der Schalterpunkt beeinflusst werden.

Ein besonders bevorzugtes Polymer dieser Substanzklasse ist ein N-oxidiertes Polyvinylpyridin.

Es ist dabei nicht erforderlich, dass sich das Polymer der Beschichtung des zweiten Teils bei den entsprechenden pH-Bedingungen zur Freisetzung des Wirkstoffes vollständig löst. Es genügt vielmehr, wenn sich beispielsweise die Permeabilität eines Polymerfilmes ändert und z.B. die Penetration von Wasser in die Wirkstoffformulierung ermöglicht wird. Dadurch kann ein Sekundäreffekt, z.B. die Aktivierung eines Brausesystems oder die Quellung eines wasserquellbaren Sprengmittels, die insbesondere aus der Pharmazie bekannt sind, für die vollständige Freisetzung des Wirkstoffes sorgen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zusätzlich zu den oben genannten Schaltern sogenannte pH-Shift-Booster eingesetzt. Hierdurch kann zumindest im überwiegenden Maße verhindert werden, dass nach dem Klarspülgang Rückstände, die insbesondere aus der pH-Wert-abhängig löslichen Substanz selbst bestehen, gefunden werden. Geeignete pH-Shift-Booster sind im Sinne dieser Erfindung alle Substanzen und Formulierungen, die in der Lage sind, das Ausmaß des pH-Shifts entweder lokal, d.h. in der direkten Umgebung der jeweils verwendeten pH-Shift-sensitiven Substanz, oder auch generalisiert, d.h. in der gesamten Spülflotte, zu vergrößern. Hierzu zählen alle organischen und/oder anorganischen wasserlöslichen Säuren bzw. sauer reagierende Salze, insbesondere mindestens eine Substanz aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren, Citronensäure, Oxalsäure und/oder Alkalimetallhydrogensulfate.

Der pH-Shift-Booster kann in das Reinigungsmittel eingearbeitet werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es aber auch möglich, den pH-Shift-Booster entweder nach Ende des Reinigungsgangs bzw. zu Beginn des Klarspülgangs extern der Maschine zuzuführen oder durch ein spezielles Delivery-System (durch Beschichtung mit einem sich langsam lösenden Beschichtungsmittel) oder durch Diffusion aus einem Matrixmaterial freizusetzen.

Wie bereits erwähnt, kann die Beschichtung des zweiten Teils der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel auch aus mehreren Schichten bestehen. Zum Teil ist dies notwendig, um bestimmte Coating-schichten während des Hauptreinigungsganges durch eine zweite Schicht zu schützen (siehe

he oben), zum Teil kann aber auch ein Untercoating erforderlich sein, um einen gut haftenden und gleichmäßigen Untergrund für das funktionelle Coating zu schaffen. Selbstverständlich ist auch die Kombination eines Untercoatings mit einem funktionellen Coating und einer weiteren Schutzschicht denkbar. Bei dieser Ausführungsform besitzt der zweite Teil eine dreischichtige Beschichtung. Reinigungsmittel, bei denen die Beschichtung des zweiten Teils aus mehreren Coatingschichten, vorzugsweise aus zwei oder drei Coatingschichten, besteht, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

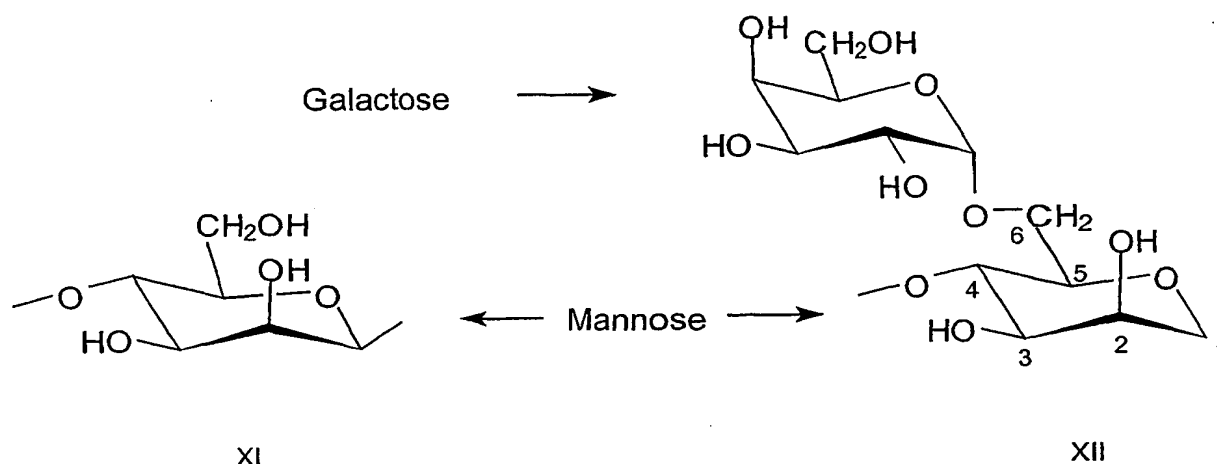
Es folgt eine Beschreibung bevorzugter Coatingmaterialien für Untercoatings oder für äußere Beschichtungen, die das „funktionelle Coating“ gegebenenfalls schützen.

Bevorzugte Coatingmaterialien für eine optionale innere oder äußere Coatingschicht sind die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere. Insbesondere sind Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen die Coatingschicht auf dem zweiten Teil aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton, besteht. Im Hinblick auf die Medien, in die Reinigungsmittel üblicherweise eingebracht werden, sind insbesondere Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen die äußere Coatingschicht auf dem zweiten Teil aus einem wasserlöslichen Polymer besteht.

Solche bevorzugten Polymere können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein. Werden Polymere auf nativer oder teilnativer Basis als Coatingmaterial eingesetzt, so ist das Coatingmaterial vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Carrageenan, Guar, Pektin, Xanthan, Cellulose und ihren Derivate, Stärke und ihren Derivaten sowie Gelatine.

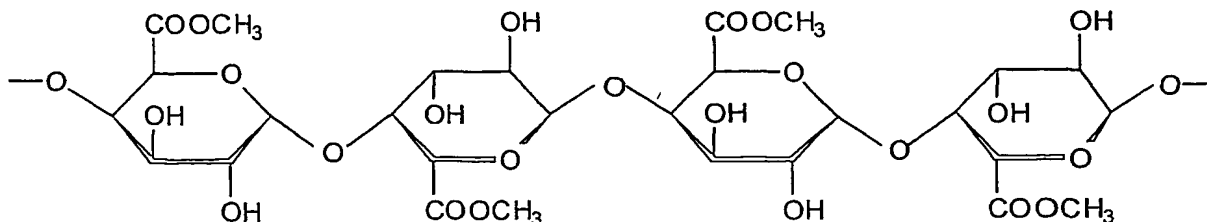
Carrageenan ist ein nach dem irischen Küstenort Carrageen benannter, gebildeter und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit Molmassen von 100000–800000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25%, das in warmem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbbildende *f*-Fraktion besteht aus D-Galaktose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glycosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- α -L-galaktose). Die nicht gelierende *l*-Fraktion ist aus 1,3-glycosidisch verknüpften D-Galaktose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galaktose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt und in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galaktose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute *i*-Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageenan-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet: α , β , γ , μ , ν , ξ , π , ω , χ . Auch die Art vorhandener Kationen (K, NH_4 , Na, Mg, Ca) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageenane. Halbsynthetische Produkte, die nur eine Ionen-Sorte enthalten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Coatingmaterialien einsetzbar sind, werden auch Carrageenane genannt.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Coatingmaterial einsetzbare Guar, auch Guar-Mehl genannt, ist ein grauweißes Pulver, das durch Mahlen des Endosperms der ursprünglich im indischen und pakistanischen Raum endemischen, inzwischen auch in anderen Ländern, z.B. im Süden der USA, kultivierten, zur Familie der Leguminosen gehörenden Guarbohne (*Cyamopsis tetragonolobus*) gewonnen wird. Hauptbestandteil des Guar ist mit bis zu ca. 85 Gew.-% der Trockensubstanz Guaran (Guar-Gummi, *Cyamopsis*-Gummi); Nebenbestandteile sind Proteine, Lipide und Cellulose. Guaran selbst ist ein Polygalactomannan, d.h. ein Polysaccharid, dessen lineare Kette aus nichtsubstituierten (siehe Formel XI) und in der C6-Position mit einem Galactose-Rest substituierten (siehe Formel XII) Mannose-Einheiten in α -D-(1 \rightarrow 4)-Verknüpfung aufgebaut ist.



Das Verhältnis von XI:XII beträgt ca. 2:1; die XII-Einheiten sind entgegen ursprünglicher Annahmen nicht streng alternierend, sondern in Paaren oder Triplets im Polygalactomannan-Molekül angeordnet. Angaben zur Molmasse des Guarans variieren mit Werten von ca. $2,2 \cdot 10^5$ – $2,2 \cdot 10^6$ g/mol in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des Polysaccharids – der hohe Wert wurde an einem hochgereinigten Produkt ermittelt – signifikant und entsprechen ca. 1350–13500 Zucker-Einheiten/Makromolekül. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist Guaran unlöslich.

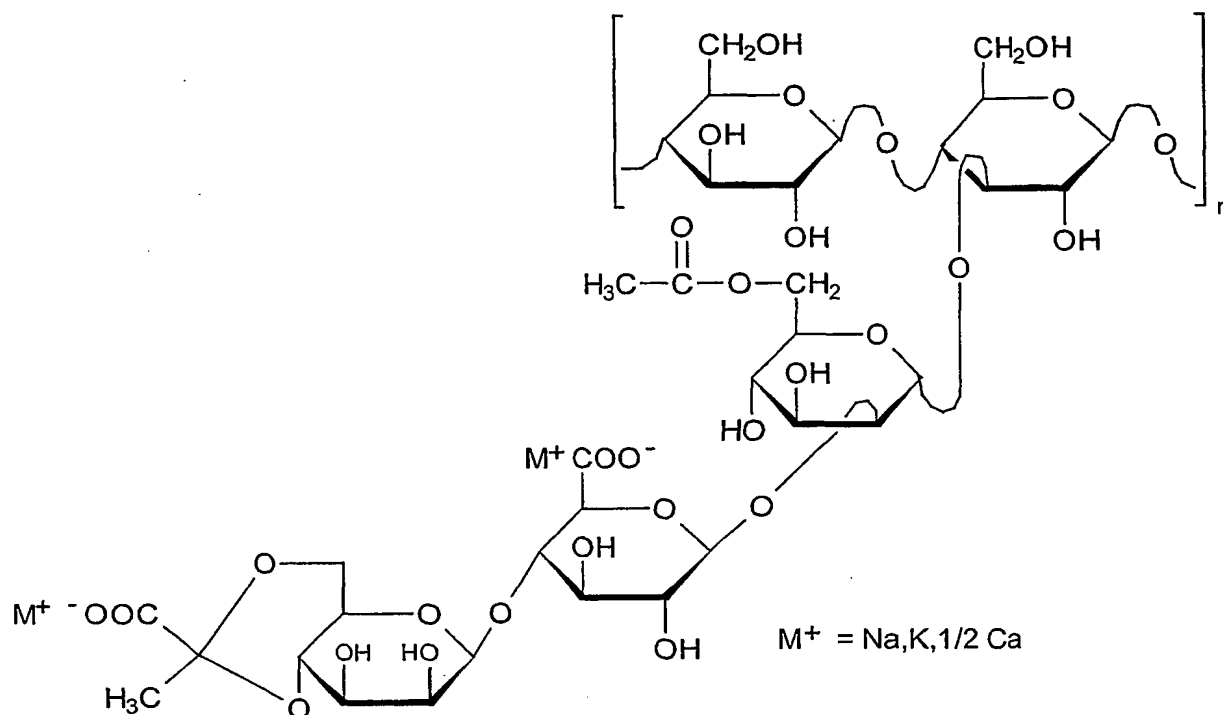
Die ebenfalls als Coatingmaterial einsetzbaren Pektine sind hochmolekulare glykosidische Pflanzenstoffe, die in Früchten, Wurzeln und Blättern sehr verbreitet sind. Die Pektine bestehen im wesentlichen aus Ketten von 1,4- α -glykosid. verbundenen Galacturonsäure-Einheiten, deren Säuregruppen zu 20–80% mit Methanol verestert sind, wobei man zwischen hochveresterten (>50%) und niedrigveresterten Pektinen (<50%) unterscheidet. Die Pektine haben eine Faltblattstruktur und stehen damit in der Mitte Stärke- und Cellulose-Molekülen. Ihre Makromoleküle enthalten noch etwas Glucose, Galactose, Xylose und Arabinose und weisen schwach saure Eigenschaften auf.



Obst-Pektin enthält 95%, Rüben-Pektin bis 85% Galacturonsäure. Die Molmassen der verschiedenen Pektine variieren zwischen 10000 und 500000. Auch die Struktureigenschaften sind stark vom Polymerisationsgrad abhängig; so bilden z.B. die Obst-Pektine in getrocknetem Zustand asbestartige Fasern, die Flachs-Pektine dagegen feine, körnige Pulver.

Die Pektine werden durch Extraktion mit verdünnten Säuren vorwiegend aus den inneren Anteilen von Citrusfruchtschalen, Obstresten oder auch Zuckerrübenschnitzeln hergestellt.

Auch Xanthan ist als äußeres Coatingmaterial für den zweiten Teil erfindungsgemäß einsetzbar. Xanthan ist ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt. Xanthan läßt sich durch folgende Formel beschreiben:



Grundeinheit von Xanthan

Die Cellulosen und ihre Derivate sind ebenfalls als Coatingmaterialien geeignet. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Coatingmaterial auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Neben Cellulose und Cellulosederivaten können auch (modifizierte) Dextrine, Stärke und Stärkederivate als Coatingmaterialien eingesetzt werden.

Als nichtionische organische Coatingmaterialien geeignet sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-

Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Stärke kann als Coatingmaterial für den zweiten Teil eingesetzt werden. Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000–150.000) und 70–80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000–2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500–12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind als Coatingmaterialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind, geeignet. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Unter den Proteinen und modifizierten Proteinen hat Gelatine als Coatingmaterial eine herausragende Bedeutung. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000–>250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet.

Weitere als äußere Coatingmaterialien für den zweiten Teil einsetzbare Polymere sind synthetische Polymere, die vorzugsweise wasserquellbar und/oder wasserlöslich sind. Solche Polymere auf

synthetischer Basis können für die gewünschte Coatingdurchlässigkeit bei Lagerung und Auflösung der Coatingschicht bei Anwendung „maßgeschneidert“ werden. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das äußere Coatingmaterial für den zweiten Teil ausgewählt ist aus einem Polymer oder Polymergemisch, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere

- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
 - d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere
 - d4) Pffropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen
 - d5) gepropften und vernetzten Copolymeren aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindesten einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
 - d6) durch Copolymerisation mindesten eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymeren:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
 - d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
 - d8) Tetra- und Pentapolymeren aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
 - d9) Crotonsäure-Copolymeren mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
 - d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure
- e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der
- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
 - e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
 - e3) kationischen Guar-Derivate
 - e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
 - e5) Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats

- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere
- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

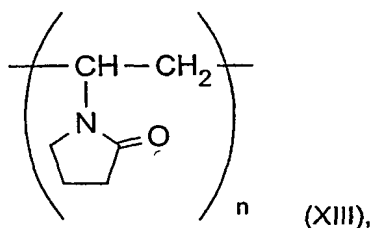
Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die äußeren Coatings des zweiten Teils der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können dabei aus einzelnen der vorstehend genannten Polymere hergestellt sein, es können aber auch Mischungen oder mehrlagige Schichtaufbauten aus den Polymeren verwendet werden. Die Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nicht-ionogene Polymere sind beispielsweise:

- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.

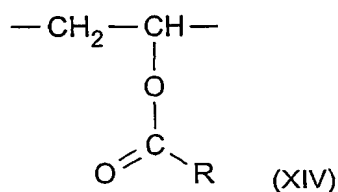
Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (XIII)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (XIV)

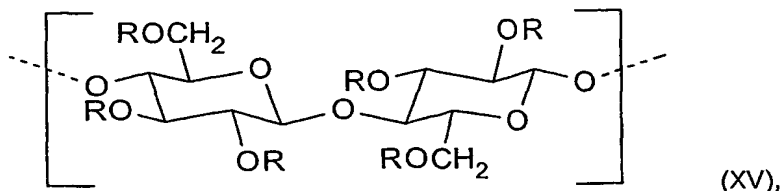


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere ($R = CH_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (XIII) und (XIV)

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (XV) beschreiben,



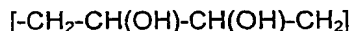
in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (XI) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den

molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500–2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000–100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1–2 bzw. 11–13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung in-

nerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO^- oder -SO_3^- -Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH - oder SO_3H -Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette[®] (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (NATIONAL STARCH), Luviset[®] (BASF) und Gafset[®] (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (X) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (XVI) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex[®] (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex[®] VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold[®] strong (BASF) vertrieben werden.

- Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel XVII



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax[®] PEG 200 (Union Carbide), Emkapol[®] 200 (ICI Americas), Lipoxol[®] 200 MED (HÜLS America), Polyglycol[®] E-200 (Dow Chemical), Alkapol[®] PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol[®] E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel XVIII



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel XVIII.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
 - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglycol und
 - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

Als Vernetzter werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindesten eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und

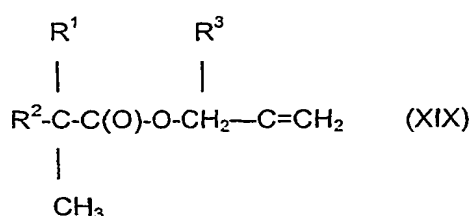
iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden
- Gruppen erhaltene Copolymere:
 - i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S- unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester

Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel XIX:



worin R³ für -H oder -CH₃, R² für -CH₃ oder -CH(CH₃)₂ und R¹ für -CH₃ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C₁₋₆-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylestern der Formel XIV.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern

iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern

- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Als äußere Coatingmaterialien für den zweiten Teil bieten sich bei den anionischen Polymeren insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale und Dextrine an, die nachfolgend beschrieben werden.

Brauchbare organische Coatingmaterialien sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze aber auch in freier Form einsetzbaren Polycarbonsäuren. Polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Insbesondere als Coatingmaterialien bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte copolymere Coatingmaterialien sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Coatingmaterialien polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Coatingmaterialien sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere, bevorzugt als Coatingmaterialien einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Coatingschicht als auch des übrigen Reinigungsmittelformkörpers) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),

- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Als Coatingmaterialien ebenfalls bevorzugt einsetzbar sind Carbon- oder Dicarbonsäuren, bzw. solche mit gerader Anzahl von C-Atomen. Besonders bevorzugte Carbon- oder Dicarbonsäuren sind dabei solche mit mindestens 4, vorzugsweise mit mindestens 6, besonders bevorzugt mit mindestens 8 und insbesondere solche mit 8 bis 13 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Dicarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-

cansäure, Pentadecansäure und Thapsisäure sind geeignete Coatingmaterialien. Besonders bevorzugte Carbonsäuren sind solche mit 12 bis 22 C-Atomen, wobei solche mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt sind. Der Einsatz der weiter oben beschriebenen Desintegrationshilfsmittel ist insbesondere bei Säurecoatingschichten empfehlenswert, wobei übliche Einsatzkonzentrationen für die Desintegrationshilfsmittel in den Coatingschichten bei 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Coatingschicht, liegen.

Der zweite Teil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel kann als Granulat und/oder Agglomerat, als Pellet, Extrudat, Tablette oder in Kapselform vorliegen, wobei als zweiteil Ausführungsformen bevorzugt sind, die eine bestimmte Größe aufweisen. Hierbei sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen der zweite Teil einen Durchmesser zwischen 1 und 30 mm, vorzugsweise zwischen 2,5 und 15 mm und insbesondere zwischen 5 und 10 mm aufweist. Der Begriff „Durchmesser“ gilt dabei streng genommen nur für kugelförmige zweite Teile, da nur diese einen einzigen Durchmesser besitzen. Ist der zweite Teil anders geformt – beispielsweise Zylinderförmig, ellipsoidförmig, quader- oder würfelförmig usw., so gilt die vorstehende Angabe für den Größen (Flächen-)Durchmesser.

Der zweite Teil kann wie bereits erwähnt durch alle gängigen Verfahren hergestellt werden. Bei im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Körpern, die Volumina zwischen 0,1 und 10 cm³, vorzugsweise zwischen 0,25 und 7,5 cm³ und insbesondere zwischen 0,5 und 5 cm³ aufweisen, ist die Herstellung durch Gießverfahren, durch Sinterung, durch Strangpressen, durch Kalandrieren oder durch Tablettieren bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind im Hinblick auf die Inhaltsstoffe des zweiten Teils Reinigungsmittel, bei denen der zweite Teil durch einen Preßvorgang, insbesondere Tablettierung, hergestellt wurde.

Unabhängig davon, wie der zweite beschichtete Teil konfektioniert ist, kann er mit einem ersten Teil beliebiger Gestaltung kombiniert werden. Der erste Teil kann beispielsweise ein Reinigungsmittel-Pulver sein oder als kompakter Formkörper vorliegen. Auch flüssige oder gelförmige erste Teile sind bei entsprechender Ausgestaltung realisierbar, wegen der Sedimentations- und Stabilitätsproblematik der zweiten Teile in einer solchen Matrix aber weniger bevorzugt.

Vor der Beschreibung der Möglichkeiten zur Ausgestaltung des ersten Teils und des fertigen Reinigungsmittels aus den beiden Teilen folgt nun einer Beschreibung der Inhaltsstoffe, die im ersten Teil enthalten sein können. Sämtliche der nachstehend genannten Stoffe können auch ganz oder teilweise Bestandteil des zweiten Teils sein.

Gerüststoffe wurden bereits weiter oben als möglicher Bestandteil des zweiten Teils beschrieben. Diese sind in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung auch im ersten Teil enthalten, wobei Reinigungsmittel bevorzugt sind, bei denen der erste Teil Gerüststoffe in Mengen

von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.

Besonders bevorzugt sind hierbei erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bei denen der erste Teil Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.

Neben den Phosphaten sind insbesondere die Citrate bevorzugte Buildersubstanzen. So sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bei denen der erste Teil Citrat(e), vorzugsweise Natriumcitrat, besonders bevorzugt Trinatriumcitrat-Dihydrat, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält, ebenfalls bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Auch nichtionische Tenside wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben. Diese können ebenfalls Bestandteil des ersten Teils sein, wobei ihre Menge im ersten Teil üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Gew.-%, liegt. Sollen Formulierungen bereitgestellt werden, bei denen der erste Teil für den „eingebauten Klarspüler“ sorgt, so sind höhere Tensidgehalte möglich, mehr dazu siehe unten.

Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.

Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Stoffe aus den Gruppen der Tenside (siehe oben), der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Enzyme, der Polymere sowie der Farb- und Duftstoffe wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln. Wichtige Vertreter aus den genannten Substanzklassen werden nachstehend beschrieben.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typi-

sche organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bei denen der erste Teil Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.

Auch die genannten Bleichmittel können zur Erzielung einer „Nachbleiche“ im Klarspülgang ganz oder teilweise über den zweiten Teil in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht werden.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können sowohl Bestandteil des ersten als auch des zweiten Teils sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylthyldiamin TAED, Tetraacetylthyldiamin TAMD und Tetraacetylhexyldiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Auch weitere Inhaltsstoffe können Bestandteil des ersten bzw. zweiten teils sein. Hier sind Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen der erste Teil weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.

Weiter bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.

Die genannten Korrosionsinhibitoren können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine im ersten oder zweiten teil enthalten sein, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten

Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Par-

fürs auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Auch eine Inkorporation der Duftstoffe in den zweiten Teil ist möglich und führt zu einem Dufteindruck beim Öffnen der Maschine, da die Duftstoffe erst im Klarspülgang freigesetzt werden.

Es ist bevorzugt, Korrosionsschutzmittel von den Bleichmitteln zu trennen, beispielsweise, indem Stoffe der einen Gruppe im ersten Teil und die der anderen Gruppe im zweiten Teil enthalten sind. Ebenso ist es selbstverständlich möglich, den ersten Teil mehrphasig auszugestalten und die Stoffe innerhalb des ersten Teils voneinander zu trennen.

Auch die Trennung der Bleichmittel von anderen Inhaltsstoffen kann vorteilhaft sein. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bei denen ein Teil Bleichmittel enthält, während ein anderer Enzyme enthält, sind ebenfalls bevorzugt. Ebenso bevorzugt sind Reinigungsmittel, bei denen ein Teil Bleichmittel enthält, während ein anderer Bleichaktivatoren enthält. Auch hier ist es selbstverständlich möglich, den ersten Teil mehrphasig auszugestalten und die Stoffe innerhalb des ersten Teils voneinander zu trennen.

Wie bereits erwähnt, kann der erste Teil sowohl flüssig, gelförmig oder pastös als auch fest und dabei insbesondere pulverförmig oder in Form eines kompakten Formkörpers bereitgestellt werden. In einer Reihenfolge steigender Bevorzugung sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen der erste Teil eine flüssige, gelförmige oder pastöse Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen ist. Besonders bevorzugt sind Reinigungsmittel, bei denen der erste Teil eine teilchenförmige Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen ist.

Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bei denen der erste Teil eine tablettenförmige Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen ist.

Diese tablettenförmige Zusammensetzung des ersten Teils der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wird mit dem Begriff „Basisformkörper“ beschrieben und kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den durch an sich bekannte Tablettiervorgänge hergestellten Formkörper. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird der Basisformkörper zuerst hergestellt und der beschichtete zweite Teil in einem weiteren Arbeitsschritt auf bzw. in diesen Basisformkörper auf- bzw. eingebracht. Das resultierende Produkt wird nachstehend mit dem Oberbegriff „Formkörper“ oder „Tablette“ bezeichnet.

Der Basisformkörper kann jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische,

zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Basisformkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasteten“) Kanten bevorzugt.

Bevorzugte Basisformkörper weisen mehrere Phasen auf, die eine Trennung inkompatibler Inhaltsstoffe ermöglichen. So sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der erste Teil eine mehrphasige Tablette, insbesondere eine zwei-, drei- oder vierphasige Tablette ist, wobei bevorzugt ist, daß die Phasen die Form von Schichten aufweisen.

Solche Tabletten können dadurch zum fertigen erfindungsgemäßen Reinigungsmittel konfektioniert werden, indem sie den zweiten beschichteten Teil in Form einer weiteren Schicht enthalten. Selbstverständlich kann der zweite Teil auch eine andere Form aufweisen, beispielsweise die einer Halbkugel, welche auf eine Fläche des Basisformkörpers geklebt wird. Da sich kugelförmige oder der Kugelgestalt möglichst ähnliche Körper am besten beschichten lassen, ist es bevorzugt, die Form des ersten Teils an die bevorzugte Form des zweiten Teils anzupassen und den ersten Teil mit einer Kavität zu versehen, in die der zweite Teil eingefügt und gegebenenfalls fixiert wird. Diese Reinigungsmittel, bei denen der beschichtete zweite Teil die Form einer weiteren Schicht, eines Kerns oder eines auf bzw. in den ersten Teil („Basistablette“) geklebten Körpers aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt, wobei Reinigungsmittel besonders bevorzugt sind, bei denen der erste Teil (eine) Kavität(en) aufweist, in der/denen der zweite und gegebenenfalls weitere Teile enthalten sind.

Auch die Form der Kavität(en) kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich durchgehende Löcher, deren Öffnungen an einander gegenüberliegenden Flächen der Formkörper liegen, und Mulden mit einer Öffnung an einer Formkörperseite bewährt. In bevorzugten Basisformkörpern weist die Kavität die Form eines durchgehenden Loches auf, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden. Die Form eines solchen durchgehenden Lochs kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen das durchgehende Loch kreisrunde, ellipsenförmige, dreieckige, rechteckige, quadratische, fünfeckige, sechseckige, siebeneckige oder achteckige Horizontalschnitte aufweist. Auch völlig irreguläre Lochformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind im Falle von eckigen Löchern solche mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die vorstehend genannten geometrischen Realisierungsformen lassen sich beliebig miteinander kombinieren. So können Formkörper mit rechteckiger oder quadratischer Grundfläche und kreis-

runden Löchern ebenso hergestellt werden wie runde Formkörper mit achteckigen Löchern, wobei der Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt sind. Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Verbraucherempfindens sind Formkörper mit Loch besonders bevorzugt, bei denen die Formkörpergrundfläche und der Lochquerschnitt die gleiche geometrische Form haben, beispielsweise Formkörper mit quadratischer Grundfläche und zentral eingearbeitetem quadratischem Loch. Besonders bevorzugt sind hierbei Ringformkörper, d.h. kreisrunde Formkörper mit kreisrundem Loch.

Wenn das o.g. Prinzip des an zwei gegenüberliegenden Formkörperseiten offenen Lochs auf eine Öffnung reduziert wird, gelangt man zu Muldenformkörpern. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bei denen die Kavität im Basisformkörper die Form einer Mulde aufweist, sind ebenfalls bevorzugt. Wie bei den „Lochformkörpern“ können die Formkörper auch bei dieser Ausführungsform jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasteten“) Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper und nach der Größe des zweiten teils, der in die Kavität eingefügt werden soll. Je nachdem, ob eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Kavität variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von Basisformkörper zu Kavität 2:1 bis 100:1, vorzugsweise 3:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 4:1 bis 50:1 und insbesondere 5:1 bis 30:1, beträgt.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Formkörper mit der Kavität („Basisformkörper“) bzw. die Öffnungsfläche der Kavität an der Gesamtoberfläche des

Formkörpers ausmachen. Hier sind Formkörper bevorzugt, bei denen die Fläche der Öffnung(en) der Kavität(en) 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmacht.

Selbstverständlich ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt, einen ersten Teil mit lediglich einem zweiten Teil zu kombinieren. Insbesondere bei der Ausführungsform des Formkörpers mit Kavität ist es möglich und bevorzugt, einen Basisformkörper bereitzustellen, der mehrere Kavitäten aufweist, welche eingefügte weitere Teile enthalten. Diese eingefügten weiteren Teile (nachfolgend „Kerne“ genannt) können dabei sämtliche „zweite Teile“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sein, d.h. eine geeignete Beschichtung aufweisen und die genannten Inhaltsstoffe enthalten. Es ist aber auch möglich, daß ein Formkörper mit beispielsweise zwei Kavitäten hergestellt wird („Basisformkörper“ = erster Teil), dessen eine Kavität mit einem „zweiten Teil“ im Sinne der vorliegenden Erfindung befüllt wird, während die zweite Kavität einen anderen Kern enthält, beispielsweise einen zusätzlichen „Klarspülkern“ aus löseverzögert konfektioniertem Tensid oder eine schnell lösliche Vorspülphase aus lösebeschleunigt konfektioniertem Enzym und/oder Bleichmittel. Entsprechende Reinigungsmittel, bei denen der erste Teil mindestens zwei Kavitäten aufweist, deren eine den zweiten Teil beinhaltet, während die andere einen weiteren, funktionalisierten Teil beinhaltet, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Wie bereits erwähnt, können erfindungsgemäß auch Formkörper bereitgestellt werden, welche zusätzlich eine Vorspülphase enthalten. Realisieren läßt sich diese Ausführungsform neben dem genannten Beispiel der dreiteiligen Tablette mit unterschiedlichen Löslichkeiten auch durch die Form der Anwendung: Eine Basistablette, die einen „zweiten Teil“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt, kann mit einer Kerbe versehen werden. Der Verbraucher kann dann entlang der Kerbe einen Teil der Tablette abbrechen und in den Besteckkorb legen, während der Rest der Tablette in das Dosierkästchen eingebracht wird. Der abgebrochene Teil, dessen Zusammensetzung gleich der der Basistablette oder von ihr verschieden sein kann, entfaltet seine Wirkung im Vorspülgang, während der Rest über die Dosierkammer erst im Hauptspülgang zur Anwendung kommt. Durch die Wahl eines äußeren Coatings über dem funktionellen Coating kann der „zweite Teil“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl Bestandteil des abgebrochenen Teils als auch des anderen Teils einer solchen Tablette sein.

Selbstverständlich müssen erster und zweiter Teil (sowie gegebenenfalls weitere Teile) der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel nicht zwingend als ein kompakter Formkörper konfektioniert werden, auch wenn dies aus handhabungstechnischen Gründen für den Verbraucher bevorzugt ist. Es ist darüber hinaus beispielsweise möglich, einen ersten und einen zweiten (sowie gegebenenfalls weitere Teile) getrennt herzustellen und gemeinsam in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie zu verpacken, der vom Verbraucher in die Maschine gelegt wird. Unabhängig von der Art der Konfek-

tionierung entfaltet der zweite Teil durch die Beschichtung seine Wirkung im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine.

Wie weiter oben erwähnt, ist es besonders bevorzugt, Mittel bereitzustellen, die dem Verbraucher nicht nur die Dosierung von Regeneriersalz ersparen, sondern darüber hinaus auch den Klarspüler bereits enthalten. Dies läßt sich durch Inkorporation von Tensid(en) in den zweiten Teil realisieren (siehe oben). Ein anderer Weg besteht darin, die Tenside in den ersten Teil zu inkorporieren, der hierbei vorteilhafterweise in fester Form, d.h. als Pulver oder Tablette vorliegt.

So sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Gehalt des ersten Teils an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den ersten Teil, beträgt. Bei erfindungsgemäßen Mitteln dieser Ausführungsform bewirkt die nach dem Hauptspülgang und den Zwischenspülgängen in der Maschine verbleibende Mengen an Tensiden ein adäquates Ablaufverhalten im Klarspülgang, so daß das vom Spülgut ablaufende Wasser beim Trocknen keine Flecken hinterläßt. Der Klarspülgang braucht bei Einsatz dieser erfindungsgemäßen Mittel nicht mit zusätzlichen absichtlich hinzugefügten Klarspülmitteln beschickt zu werden.

Die Herstellung höhertensidhaltiger Pulver bzw. Granulate kann beispielsweise durch übliche Granulierverfahren erfolgen. Dazu werden Trägermaterialien in einem Mischer vorgelegt und mit dem/den Tensid(en) vermischt/aufgranuliert, wobei im Falle mehrerer eingesetzter Tenside diese entweder gemeinsam oder nacheinander zugegeben werden können. Wird anschließend noch feinteiliges Material zugegeben („abgepudert“), lassen sich die Pulvereigenschaften der Granulate nochmals deutlich verbessern. Als Abpuderungsmittel können die bekannten Substanzen des Standes der Technik eingesetzt werden, im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich insbesondere Disilikate als besonders vorteilhaft erwiesen.

Geeignet sind aber auch andere feinteilige Stoffe, wie Soda oder Phosphat, oder übertrocknete Wassergläser, gemahlene Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln usw..

Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, Trägermaterialien wie Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumtripolyphosphat, Maltodextrine, Polyvinylalkohole, Stärke und/oder ihre Derivate sowie Cellulose und/oder ihre Derivate unter Zusatz der vorstehend als bevorzugt gekennzeichneten Niotenside zu granulieren und anschließend in an sich bekannter Weise mit einer Natriumsilikatlösung zu besprühen, um eine zumindest partielle Beschichtung der Granulartikel zu erreichen. Anstelle der Silikatlösung kann mit Vorteil auch eine Lösung von Polyvinylalkohol eingesetzt werden. Die Granulatkörner können nach der Herstellung in an sich bekannter Weise getrocknet werden (vorteilhaft durch Wirbelschichttrocknung) und gegebenenfalls noch zusätzlich mit feinteiligen Stoffen wie Zeolith und/oder Kieselsäuren „abgepudert“ werden. Die hochtensidhaltigen Granulate können dann in an sich bekannter Weise mit weiteren Komponenten (Bleichmittel, Enzyme usw.) zu Reinigungsmitteln aufbereitet werden.

Diesen pulverförmigen Reinigungsmitteln können die beschichteten zweiten Teile direkt zugegeben werden, so daß ein teilchenförmiges erfindungsgemäßes Reinigungsmittel resultiert. Die beschichteten zweiten Teile in solchen erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln sind durch ihre Beschichtung so konfektioniert, daß sie sich im Hauptspülgang (und auch in optionalen Vorspülgängen) nicht bzw. nur in untergeordnetem Maße auflösen. Hierdurch wird erreicht, daß die Aktivsubstanzen erst im Klarspülgang freigesetzt werden und hier ihre Wirkung entfalten. Neben dieser chemischen Konfektionierung ist je nach Typ der Geschirrspülmaschine eine physikalische Konfektionierung erforderlich, damit die beschichteten zweiten Teile beim Wasserwechsel in der Maschine nicht abgepumpt werden und damit dem Klarspülgang nicht mehr zur Verfügung stehen. Haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen enthalten vor der Laugenpumpe, welche das Wasser bzw. die Reinigungslösung nach den einzelnen Reinigungsgängen aus der Maschine pumpt, einen Siebeinsatz, der ein Verstopfen der Pumpe durch Schmutzreste verhindern soll. Wird vom Verbraucher stark verunreinigtes Geschirr gespült, so muß dieser Siebeinsatz regelmäßig gereinigt werden, was aufgrund der leichten Zugänglichkeit und Herausnehmbarkeit problemlos möglich ist. Die beschichteten zweiten Teile in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln sind nun hinsichtlich ihrer Größe und Form vorzugsweise so gestaltet, daß sie den Siebeinsatz der Geschirrspülmaschine auch nach dem Reinigungsgang, d.h. nach Belastung durch Bewegung in der Maschine und der Reinigungslösung, nicht passieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß sich im Klarspülgang beschichtete zweite Teile in der Geschirrspülmaschine befinden, welche unter der Einwirkung des dem Klarspülgang zulaufenden Wassers die Aktivsubstanz(en) freisetzen und den gewünschten Klarspüleffekt bringen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten zweiten Teile Teilchengrößen zwischen 1 und 20 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 und 15 mm und insbesondere zwischen 2 und 12 mm aufweisen.

In den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln können die beschichteten zweiten Teile mit den vorstehend genannten Größen aus der Matrix der anderen teilchenförmigen Inhaltsstoffe herausragen, die anderen Partikel können aber ebenfalls Größen aufweisen, die im genannten Bereich liegen, so daß insgesamt ein Reinigungsmittel formuliert wird, das aus großen Reinigungsmittelpartikeln und beschichteten zweiten Teilen besteht. Insbesondere, wenn die beschichteten zweiten Teile eingefärbt werden, beispielsweise also eine rote, blaue, grüne oder gelbe Farbe aufweisen, ist es für das Erscheinungsbild des Produkts, d.h. des gesamten Reinigungsmittels von Vorteil, wenn die beschichteten zweiten Teile sichtbar größer sind als die Matrix aus den Teilchen der übrigen Inhaltsstoffe des Reinigungsmittels. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die (ohne Berücksichtigung der beschichteten zweiten Teile) Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 300 und 2500 µm und insbesondere zwischen 400 und 2000 µm aufweisen.

Der optische Reiz solcher Zusammensetzungen kann außer der Einfärbung der beschichteten zweiten Teile auch durch kontrastierende Einfärbung der Pulvermatrix oder durch die Form der beschichteten zweiten Teile erhöht werden. Da bei der Herstellung der beschichteten zweiten Teile auf technisch unkomplizierte Verfahren zurückgegriffen werden kann, ist es problemlos möglich, diese in den unterschiedlichsten Formen anzubieten. Neben der Partikelform, die annähernd Kugelgestalt aufweist, sind beispielsweise zylindrische oder würfelförmige Partikel herstell- und einsetzbar. Auch andere geometrische Formen lassen sich realisieren. Spezielle Produktausgestaltungen können beispielsweise sternchenförmige Klarspülerpartikel enthalten. Auch Scheiben bzw. Formen, die als Grundfläche Pflanzen und Tierkörper, beispielsweise Baum, Blume, Blüte, Schaf, Fisch usw. zeigen, sind problemlos herstellbar. Interessante optische Anreize lassen sich auf diese Weise auch dadurch schaffen, daß man die beschichteten zweiten Teile in Form eines stilisierten Glases herstellt, um den Klarspüleffekt auch im Produkt optisch zu unterstreichen. Der Phantasie sind hierbei keine Grenzen gesetzt.

Werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als Pulvermischung formuliert, so kann – insbesondere bei stark unterschiedlichen Größen von beschichteten zweiten Teilen und Reinigungsmittel-Matrix – einerseits bei Rüttelbelastung des Pakets eine teilweise Entmischung eintreten, andererseits kann die Dosierung in zwei aufeinanderfolgenden Reinigungsgängen unterschiedlich sein, da der Verbraucher nicht immer zwingend gleich viel Reinigungsmittel und beschichtete zweite Teile dosiert. Sollte gewünscht sein, technisch eine immer gleiche Menge pro Reinigungsgang einzusetzen, kann dies über die dem Fachmann geläufige Verpackung der erfindungsgemäßen Mittel in Beuteln aus wasserlöslicher Folie realisiert werden. Auch teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie eingeschweißt vorliegt, sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Hierdurch hat der Verbraucher nur noch einen Beutel, der beispielsweise ein Reinigungsmittel-Pulver und mehrere optisch hervortretende beschichtete zweite Teile enthält, in das Dosierfach seiner Geschirrspülmaschine einzulegen. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine optisch reizvolle Alternative zu herkömmlichen Reinigungsmitteltabletten.

Die weiter oben beschriebene gewünschte Zurückhaltung der beschichteten zweiten Teile in der Maschine auch bei Wasserwechseln läßt sich außer der oben genannten Vergrößerung der Klarspülerpartikel auch durch eine Verkleinerung der Löcher im Siebeinsatz realisieren. Auf diese Weise kann man maschinelle Geschirrspülmittel formulieren, die eine einheitliche mittlere Teilchengröße aufweisen, welche kleiner als beispielsweise 4 bis 12 mm ist. Hierzu wird dem erfindungsgemäßen Produkt, bei dem auch die beschichteten zweiten Teile geringere Teilchengrößen aufweisen, ein Siebeinsatz beigegeben, der den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Kit-of-parts, das ein erfin-

dungsgemäßes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel und einen Siebeinsatz für Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt.

Wie bereits erwähnt, erlaubt die erfindungsgemäße Kombination von Mittel und Siebeinsatz die Formulierung von Mitteln, in denen auch die beschichteten zweiten Teile geringere Teilchengrößen aufweisen. Erfindungsgemäße kits-of-parts, bei denen die Partikelgrößen des maschinellen Geschirrspülmittels (unter Berücksichtigung der beschichteten zweiten Teile) im Bereich von 400 bis 2500 µm, vorzugsweise von 500 bis 1600 µm und insbesondere von 600 bis 1200 µm liegen, sind dabei bevorzugt.

Um Verstopfungen des beigelegten Siebeinsatzes durch Schmutzreste zu verhindern, sollte die Maschenweite bzw. Lochgröße nicht zu klein gewählt werden. Hier sind erfindungsgemäße kits-of-parts bevorzugt, bei denen die Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes 1 bis 4 mm beträgt und die beschichteten zweiten Teile größer sind als diese Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes.

Das erfindungsgemäße Kit-of-parts ist nicht auf die bestimmte Form des Siebeinsatzes beschränkt, bei dem dieser den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Es ist erfindungsgemäß auch möglich und bevorzugt, dem Kit-of-parts einen Siebeinsatz beizulegen, der die Form eines Körbchens aufweist, das in bekannter Weise in die Geschirrspülmaschine – beispielsweise an den Besteckkorb – eingehängt werden kann. Auf diese Weise ersetzt ein solchermaßen ausgestalteter Siebeinsatz die Dosierkammer, d.h. der Verbraucher dosiert das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel direkt in diesen Siebeinsatz, der im Reinigungs- und Klarspülgang in der vorstehend beschriebenen Weise wirkt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel mit hohem Tensidgehalt im ersten Teil lassen sich auch in Form von Formkörpern herstellen. Im einfachsten Fall geschieht dies durch Tablettierung der vorstehend genannten pulverförmigen Reinigungsmittel. Dabei kann der beschichtete zweite Teil – wie bereits weiter oben beschrieben – später auf den Formkörper aufgeklebt werden, oder in eine vorbereitete Kavität des Basisformkörpers eingeklebt oder eingelegt werden.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung allerdings bevorzugt, nicht die kompletten vorstehend beschriebenen pulverförmigen Reinigungsmittel zu einer Tablette zu verpressen, sondern mehrphasige Basistabletten mit einer tensidreichen Phase herzustellen. Auf diese Weise können in der mindestens zweiphasigen Basistablette inkompatible Wirkstoffe voneinander getrennt werden. Besonders bevorzugt ist es, die weiter oben beschriebenen hochtensidhaltigen Granulate aus Trägermaterial, Tensid und gegebenenfalls Beschichtungsmaterial und/oder Abpuderungsmittel zu einer tensidreichen Formkörperphase zu verpressen.

Bevorzugte zweiphasige Basisformkörper enthalten beispielsweise eine Phase, welche neben bis zu 30, vorzugsweise bis zu 20 und insbesondere bis zu 15 Gew.-% Tensiden (bezogen auf die Phase) Phosphat, Natriumcarbonat, Silicat und Bleichmittel enthalten, während eine zweite Phase Enzyme, Bleichaktivatoren, Silberschutzmittel und Farbstoffe sowie bis zu 20, vorzugsweise bis zu 10 und insbesondere bis zu 5 Gew.-% (bezogen auf die Phase) Tensid enthält. Solche zweiphasigen Formkörper können dann mit dem beschichteten zweiten Teil verbunden werden und ergeben erfindungsgemäße Reinigungsmittel in Tablettenform.

Das Verpressen solcher tensidreichen Pulver zu Formkörpern kann zu technischen Schwierigkeiten führen, da diese Pulver wegen des hohen Tensidgehalts zur Verklumpung neigen und/oder schlecht rieselfähig sein können. Zusätzlich kann unter der Druckbelastung des Preßvorgangs das Tensid freigesetzt („ausgequetscht“) werden, was zu Stempelanbackungen führt. Zur Lösung solcher eventuell auftretender Probleme bieten sich gängige Lösungswege aus dem Stand der Technik an, wobei insbesondere der Verwendung drehender Stempel besondere Bedeutung zukommt.

Eine weitere effektive Maßnahme ist die Verwendung von Kunststoffeinsätzen oder -aufsätzen in den Tablettierstempeln. Kunststoffaufsätze treten bei der Verpressung in direkten Kontakt mit der Matrizenwandung und werden üblicherweise auf Polyamid gefertigt. Kunststoffeinsätze werden in Tablettierstempel mit Facettenrand eingelegt und verringern die Gefahr der Anbackung an der Preßfläche.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das tensidreiche Vorgemisch in der Mitte einer Dreischichttablette anzuordnen. Hierbei können die obere und untere Schicht so formuliert werden, daß Anbackungsprobleme nicht auftreten.

Zusammenfassend sind mehrphasige Ausführungsformen für eine tensidreiche Basistablette bevorzugt, d.h. Reinigungsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der erste Teil bzw. mindestens eine Phase eines mehrphasigen ersten Teils einen Gehalt an nichtionischen Tensiden zwischen 5 und 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den ersten Teil bzw. auf die Phase des ersten Teils, aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrpülen, das die Schritte

- A) Herstellung eines Körpers, der einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält,
- B) Beschichtung des in Schritt A) hergestellten Körpers,

C) Vereinigung des beschichteten Körpers mit einer Zusammensetzung, die ihre Wirkung im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet umfaßt.

In Schritt A) wird der vorstehend als „zweiter Teil“ bezeichnete Körper hergestellt, welcher in Schritt B) beschichtet und in Schritt C) mit einer Zusammensetzung („Basiszusammensetzung“ oder „Basisformkörper“) zum fertigen erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vereinigt wird.

Wie bereits erwähnt, läßt sich der zweite Teil durch Gießen, Strangpressen, Granulieren, Extrudieren, Pelletieren, Sintern, Schäumen usw. herstellen. Besonders bevorzugt als zweite Teile sind tablettierte Produkte, die sich aufgrund ihrer kompakten Struktur bei geeigneter Form besonders gut beschichten lassen. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die Herstellung in Schritt A) durch Tablettierung erfolgt, sind daher besonders bevorzugt.

Die Tablettierung des „zweiten Teils“ in Schritt A) verläuft analog zu einer Tablettierung eines Basisformkörpers als Option für Schritt C), wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat, wenn das zu „zweiten Teilen“ oder Basisformkörpern verpreßte Vorgemisch bestimmten physikalischen Kriterien genügt. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß zu verpressende teilchenförmige Vorgemische ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

Auch die Partikelgröße der zu „zweiten Teilen“ oder Basisformkörpern verpreßten Vorgemischs genügt vorzugsweise bestimmten Kriterien: Verfahren, bei denen teilchenförmige Vorgemische Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweisen, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine weiter eingeeengte Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Varianten für des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen zu verpressende teilchenförmige Vorgemische eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß die zu verpressenden teilchenförmigen Vorgemische eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.

Bei der Durchführung der Tablettierung ist das erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich dieser Verfahrensschritt – insbesondere bei der Herstellung von Basisformkör-

pern, siehe oben - auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird. Vorzugsweise ist die vorstehend beschriebene Kavität im Basisformkörper eine Mulde, so daß bevorzugte Ausführungsformen des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß mehrschichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.

Die Herstellung der Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weg befördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matriz auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matriz erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelchalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Ver-

pressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS. D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber & Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn &

Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei – wie bereits weiter oben erwähnt - in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper (insbesondere Basisformkörper, siehe oben) erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper (insbesondere Basisformkörper, siehe oben) aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hül-fenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen.

Nach dem Verpressen weisen die Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Aufbringen der Beschichtung. Hierzu kann auf gängige Verfahren der Beschichtung von Körpern zurückgegriffen werden, insbesondere also das Eintauchen des Körpers in oder das Besprühen des Körpers mit eine(r) Schmelze, Lösung oder Dispersion der genannten Beschichtungsmaterialien.

Da das Eintauchen von Reinigungsmittelformkörpern in Schmelzen oder Lösungen bzw. Dispersionen nur unter hohem technischen Aufwand zu den gewünschten dünnen Beschichtungen führt, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, Lösungen bzw. Dispersionen der genannten Beschichtungsmaterialien auf die Formkörper aufzusprühen, wobei das Lösungs- bzw. Dispergiermittel verdampft und eine Beschichtung auf dem Formkörper zurückläßt. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer der genannten Beschichtungsmaterialien auf die in Schritt A) hergestellten Formkörper aufgesprüht, wobei die wäßrige Lösung, jeweils bezogen auf die Lösung, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer der genannten Beschichtungsmaterialien, optional bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere unter 5 Gew.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel sowie als Rest Wasser, enthält.

Um die Trocknungszeit zu verkürzen, können der wäßrigen Lösung weitere mit Wasser mischbare leichtflüchtige Lösungsmittel zugemischt werden. Diese stammen insbesondere aus der Gruppe der Alkohole, wobei Ethanol, n-Propanol und iso-Propanol bevorzugt sind. Aus Kostengründen empfehlen sich besonders Ethanol und iso-Propanol.

Auch die Beschichtung aus wasserfreien oder wasserarmen Lösungen kann bei bestimmten Beschichtungsmaterialien vorteilhaft sein.

Wie bereits weiter oben erwähnt, kann für bestimmte funktionelle Beschichtungen ein „Untercoating“ bevorzugt sein, um die Haftung der Beschichtung zu verbessern. Auch ein Schutz der funktionellen Beschichtung durch ein weiteres „Obercoating“ kann gegebenenfalls Vorteile bewirken. Aus diesen Gründen sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Beschichtung in Schritt B) das Aufbringen einer oder mehrerer, vorzugsweise von zwei oder drei Coatingschichten umfaßt.

Wie bereits erwähnt, sind insbesondere funktionelle Beschichtungen mit temperaturinverser Lösungscharakteristik bevorzugt (siehe oben). Somit sind auch Verfahren bevorzugt, bei denen der in Schritt A) hergestellte Körper in Schritt B) mit einem LCST-Polymer beschichtet wird.

Die Zusammensetzung, mit der der beschichtete zweite Teil zum erfindungsgemäßen Reinigungsmittel konfektioniert wird, kann – wie weiter oben ausführlich dargelegt – jedwede physikalische Form annehmen. In einer Reihenfolge steigender Bevorzugung sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Zusammensetzung in Schritt C) eine flüssige, gelförmige oder pastöse Zusammensetzung ist. Besonders bevorzugt sind Verfahren, bei denen die Zusammensetzung in Schritt C) eine teilchenförmige Zusammensetzung ist. Und insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Zusammensetzung in Schritt C) eine tablettenförmige Zusammensetzung ist, wobei sich detaillierte Angaben zur Tabletierung und zu bevorzugten Ausführungsformen der „Basisformkörper“ weiter oben finden.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß insbesondere eine Ausführungsform, bei der der Basisformkörper eine oder mehrere Kavität(en) aufweist, von denen mindestens eine den beschichteten zweiten Teil enthält, bevorzugt sind. Damit sind auch Verfahren bevorzugt, bei denen die Zusammensetzung in Schritt C) eine mehrphasige Reinigungsmitteltablette ist, die eine Kavität aufweist, in die der beschichtete Körper aus Schritt B) eingeklebt oder eingepreßt wird.

In diesen bevorzugten Verfahren kann der zweite Teil allein durch die Form am ersten Teil haften, es ist aber bevorzugt, in wegen besser Transport- und Handhabungsstabilität entweder in den ersten Teil einzupressen oder einzukleben, so daß er haftfest mit diesem verbunden ist. Gegenüber der mechanischen Befestigung durch Pressen ist das Kleben bevorzugt, da das Risiko, die Beschichtung des zweiten Teils zu zerstören, hierbei geringer ist. Beim Einkleben wird Haftvermittler auf eine oder mehrere Formkörperflächen aufgetragen. Dies kann bei den vorstehend genannten Verfahren, bei denen zwei Formkörper miteinander verbunden werden, entweder beim Formkörper mit Kavität oder bei dem Formkörper erfolgen, der die Kavität füllt. In bevorzugten Verfahren werden Haftvermittler in die Kavität des Formkörpers eingebracht.

Diese Verfahrensweise ist insbesondere bei Muldenformkörpern gut realisierbar, da die Dosierung des Klebers einfach durch Eintropfen von flüssigen Haftvermittlern in die Mulde realisiert werden kann. Geeignete Dosieranlagen für die großtechnische Dosierung kleiner Flüssigkeitsmengen in Hohlräume sind dem Fachmann dabei hinlänglich bekannt.

Oft ist es technisch einfacher, das Aufbringen von Haftvermittler auf den die Kavität füllenden Formkörper vorzunehmen. In solchen Fällen sind Verfahren besonders bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Haftvermittler auf eine oder mehrere Flächen, vorzugsweise auf eine Fläche des beschichteten zweiten Teils aufgetragen wird.

Dieses Aufbringen von Haftvermittler auf vorzugsweise eine Fläche des beschichteten zweiten Teils kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Möglich ist beispielsweise, den beschichteten zweiten Teil im Tauchverfahren einseitig mit Klebstoff zu benetzen und anschließend in der Kavität zu plazieren. Diese Technik ist technologisch einfach zu realisieren, birgt aber die Gefahr, daß Klebstoff die Oberfläche des Formkörpers mit Kavität verschmutzt. Die Menge an Klebstoff kann bei dieser Variante durch Variation der rheologischen Eigenschaften der Haftvermittler gesteuert werden.

Eine weitere und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Möglichkeit, Haftvermittler auf vorzugsweise eine Fläche des beschichteten zweiten Teils aufzubringen, besteht darin, diese Dosiereinheit an Klebstoffdosiersystemen vorbeizuführen und anschließend in die Kavität zu plazieren. Dies gelingt durch haftvermittlerdosierende Düsen, mit Haftvermittlern getränkte Bürsten oder Vliese oder durch Walzen. Die letztgenannte Verfahrensgestaltung ist besonders einfach realisierbar, da der beschichtete zweite Teil nur eine geringe Kontaktfläche zur Walze hat. Der Haftvermittler kann dabei aus dem Inneren der Walze zudosiert werden, es ist aber auch möglich, den Haftvermittler an einer Stelle, die vom Berührungspunkt der Walze mit den beschichteten zweiten Teilen entfernt liegt, auf die Walze aufzutragen. Verfahren, in denen das Auftragen des/der Haftvermittler(s) auf eine Fläche des beschichteten zweiten Teils erfolgt, wobei vorzugsweise haftvermittlerübertragende Walzen, Bürsten oder Vliese eingesetzt werden, sind demnach bevorzugt.

Die Füllung der Kavität (der beschichtete zweite Teil) kann die Kavität vollständig ausfüllen, sie kann aber auch aus der Kavität herausragen oder diese nur teilweise füllen, wobei der Phantasie der Produktentwickler keine Grenzen gesetzt sind. Durch Variation der Form des Formkörpers mit durchgehendem Loch oder Mulde, der Form der Mulde bzw. des Loches und der Form des beschichteten zweiten Teils lassen sich mannigfaltige Formkörpervariationen herstellen, die sich optisch stark voneinander unterscheiden. So kann beispielsweise der vorstehend beschriebene kreisrunde Ringformkörper mit kreisrundem Loch mit einem formschlüssig passenden Zylinder gefüllt werden. Möglich ist aber auch, beispielsweise eine Kugel, einen nur an den Kanten anliegenden Quader, ein drei-, fünf- oder sechseckiges Prisma oder eine andere irreguläre Form einzusetzen. Je nach Aufwand, den man betreiben möchte, lassen sich auch oktaedrische, mehrfach überkappt prismatische oder ikosaedrische Formen für den beschichteten zweiten Teil verwirklichen.

Sowohl bei den Lochformkörpern als auch bei den Muldenformkörpern sinkt die Haftung des beschichteten zweiten Teils in der Kavität mit abnehmender Berührungsfläche. Maximale Haftung zwischen den beiden Formkörpern wird erzielt, wenn der Ring- bzw. Muldenformkörper und der beschichtete zweite Teil ohne Lücken formschlüssig ineinanderpassen.

Völlig analog zu der vorstehend beschriebenen Herstellung von zweiphasigen Formkörpern durch An- oder Ineinanderkleben von zwei separat verpreßten Formkörpern können auch dreiphasige Formkörper hergestellt werden. Hier bietet sich entweder das An- bzw. Ineinanderkleben von drei separat hergestellten Formkörpern an, es ist aber auch möglich und bevorzugt, eine zweiphasige, beispielsweise eine zweischichtige, Tablette herzustellen und einen weiteren Formkörper an bzw. in diese einzufügen.

Das genannte Prinzip läßt sich entsprechend auf weitere mehrphasige Reinigungsmittelformkörper erweitern. So lassen sich beispielsweise vierphasige Formkörper herstellen, indem zwei zweiphasige Formkörper miteinander verbunden werden. Analog sind auch vierphasige 3:1-Formkörper herstellbar. Selbstverständlich können die zusammenzufügenden zweiphasigen Formkörper auch auf andere Art und Weise hergestellt werden. So ist es beispielsweise möglich, einen ein- oder mehrschichtigen Muldenformkörper herzustellen, die Mulde mit einer Aktivsubstanz zu füllen (beispielsweise als Schmelze, Pulver, Granulat, Extrudat, Schuppen usw.) und einen weiteren ein-, zwei- oder dreiphasigen Formkörper auf den Formkörper zu applizieren. Dabei können die unterschiedlichsten Möglichkeiten variiert werden, beispielsweise ein zweischichtiger Muldenformkörper, dessen Mulde mit einer Schmelze oder einem teilchenförmigen Gemisch gefüllt ist, wobei auf die Formkörperseite, die die Mulde aufweist, ein weiterer Formkörper haftfest aufgebracht wird. Auf diese Weise wird die Mulde quasi zum „Kern“, da die Füllung nun allseitig umschlossen vorliegt. Völlig identisch kann mit einem Formkörper verfahren werden, der ein durchgehendes Loch aufweist („Ringformkörper“) und denn an beiden Seiten mit einem weiteren Formkörper „verschlossen“ wird. Erfindungswesentlich ist bei allen diesen Ausführungen lediglich, daß wenigstens eine Phase ein beschichteter zweiter Teil im Sinne der Erfindung ist.

Die vorstehend genannten Möglichkeiten des Aneinanderfügens oder Ineinanderfügens von Formkörpern können auch dazu genutzt werden, den gesamten Formkörper oder Teile hiervon schneller löslich zu gestalten. Werden beispielsweise zwei plane Formkörper mit Haftvermittler aneinandergeklebt, so ist unter Anwendungsbedingungen ein Wasserzutritt zum Klebstoff bei noch nicht angelöster Tablette nur an den Kanten des Formkörpers möglich. Selbst bei Verwendung gut wasserlöslicher Haftvermittler kann die Verbindung praktisch erst dann gelöst werden, wenn ein Teil des Gesamtformkörper aufgelöst ist.

Durch gezielte Applikation des Haftvermittlers lassen sich die genannten Nachteile überwinden. So ist es beispielsweise möglich und bevorzugt, den Haftvermittler beim Verbinden zweier Formkörper mit ihren planen Flächen nicht auf die Verbindungsfläche aufzutragen, sondern nur „Haftvermittlerpunkte“ an der Berührungskante bzw. an den Ecken aufzutragen. Diese sind dem Wasserzutritt bei Anwendung sofort ausgesetzt, so daß sich die beiden Formkörper schneller voneinander trennen. Werden auf diese Weise zwei würfelförmige Formkörper miteinander verbunden, muß der Haftvermittler nicht an allen vier Kanten aufgetragen werden. Es kann vielmehr zur noch schnelleren

Trennung der Verbindung beitragen, nur an den vier Ecken Haftvermittlerpunkte aufzutragen. Zur noch schnelleren Trennung kann auf einzelne Haftvermittlerpunkte verzichtet werden, so daß beispielsweise nur zwei sich diagonal gegenüberstehende Berührungsecken mit Haftvermittler versehen werden.

Zusammenfassend gilt: Wenn eine schnellere Auflösung des gesamten Formkörpers oder einzelner Teile gewünscht wird, ist eine schnelle Oberflächenvergrößerung durch Trennung der Haftverbindung optimal. Dies kann durch die Auswahl einer günstigen Form der Haftverbindung erreicht oder unterstützt werden. In solchen Fällen ist die Linienverklebung der Flächenverklebung vorzuziehen, wobei eine Punktverklebung besonders bevorzugt ist.

Zusätzlich kann auch die Form der mit dem Haftvermittler zu verbindenden Formkörperteile die Auflösung beschleunigen. Hier sind Formkörper bevorzugt, die nach Auflösung der Haftvermittlerverbindung möglichst frei gegeneinander beweglich sind, also keine Ringkernformkörper, sondern vorzugsweise Grundkörper, die an ihren Außenflächen „Satellitenformkörper“ aufweisen. Der Vielzahl geometrischer Ausgestaltungsmöglichkeiten sind dabei kaum Grenzen gesetzt. Aus verfahrensökonomischen Gründen sind allerdings Formkörper bevorzugt, die orthorhombisch, tetragonal oder kubisch sind. Formkörper mit kreisrunder Grundfläche lassen sich entlang ihrer Mantelfläche nur durch entsprechend bikonkav geformte Zwischenstücke verkleben, die ihrerseits schwerer tablettierbar sind. Dennoch ist auch das Aneinanderfügen solcher Formkörper erfindungsgemäß möglich.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittelformkörper können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat, da diese Verpackungssysteme einerseits die Lagerstabilität der Inhaltsstoffe erhöhen, im Falle von Formkörpern mit Kavitäten und eingefügtem zweiten Teil andererseits überraschenderweise aber auch die Langzeithaftung der Muldenfüllung deutlich verbessern. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Kombination aus (einem) erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittelformkörper(n) und einem das/den oder die Reinigungsmittel bzw. Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Reinigungsmittel bzw. Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN Norm 53122 genannt

werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind ($23 \pm 1^\circ\text{C}$, $85 \pm 2\%$ rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T („Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form“) und im TAPPI Standard T464 m-45 („Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity“) beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[\text{g} / \text{m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm^2 , x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als „relative Luftfeuchtigkeit“ bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C . Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m^3 angegeben. So ist beispielsweise 1 m^3 Luft von 17° mit $14,4 \text{ g}$ Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° $12 \text{ g}/\text{m}^3$ Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit $= (12/14,4) \cdot 100 = 83\%$. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf $\pm 2\%$ r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchtigkeiten aus, die auf dem Phasengleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Reinigungsmittel bzw. Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem können selbstverständlich durch andere Kombinationen ersetzt werden.

spielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ auf.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung ein bestimmte Menge Reinigungsmittel oder einen bzw. mehrere Reinigungsmittelformkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Reinigungsmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Reinigungsmittelformkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

Dabei können die Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Reinigungsmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff „flow pack“ eingebürgert. Solche „flow packs“ können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193*, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 μm , vorzugsweise von 20 bis 100 μm und insbesondere von 25 bis 50 μm .

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff „Verpackungssystem“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Reinigungsmittel bzw. Formkörper, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Reinigungsmittel bzw. Reinigungsmittelformkörper der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß das Reinigungsmittel bzw. der oder die Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Reinigungsmittel bzw. Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Reinigungsmittel bzw. Reinigungsmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Barometer

(Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o.g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kombination, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microperforation aufweist, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in allen haushaltsüblichen Geschirrspülmaschinen eingesetzt werden, wobei hinsichtlich der Programmwahl keine Limitationen bestehen. Die vorteilhaften Effekte werden sowohl in Niedrigtemperaturprogrammen wie 45°C-Programmen oder Gläserprogrammen als auch bei 50/55°C- oder 60/65°C-Programmen erzielt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Methode zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, bei der ein erfindungsgemäßes teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel in den Hauptreinigungsgang der Maschine eingebracht wird.

Das Einbringen in den Hauptreinigungsgang kann dabei durch Befüllen der Dosierkammer mit dem Pulver erfolgen, wobei durch Öffnen der Dosierkammer nach einem eventuellen Vorreinigungsgang das Pulver in die Maschine freigesetzt wird. Es ist alternativ auch möglich, das Pulver direkt in die Maschine einzubringen und auf diese Weise bereits in einem optionalen Vorreinigungsgang Aktivsubstanz freizusetzen. Alternativ kann auch auf einen Vorreinigungsgang verzichtet werden. Durch die erfindungsgemäßen Mittel braucht im Klarspülgang kein zusätzlicher Klarspüler dosiert zu werden. erfindungsgemäße Methoden, bei denen der Klarspülgang der Maschine ohne den absichtlichen Zusatz weiteren Klarspülers durchgeführt wird, sind daher bevorzugt.

Die Bezeichnung „weiterer Klarspüler“ umfaßt dabei flüssige handelsübliche Klarspülmittel, die vom Verbraucher im Abstand mehrerer Spülzyklen in einen Vorratsbehälter der Maschine gegeben werden müssen und programmgesteuert von dort freigesetzt werden. Dieser absichtliche Zusatz eines Klarspülers und der hierzu erforderliche zweite Dosierschritt im Abstand einiger Spülzyklen sind durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel nicht erforderlich.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung teilchenförmiger maschineller Geschirrspülmittel, umfassend die Schritte

- a) Kontaktieren des verschmutzten Spülguts mit einer wäßrigen Reinigungsflotte aus Wasser und dem teilchenförmigen maschinellen Geschirrspülmittel, wobei das teilchenförmige ma...

schinelle Geschirrspülmittel mindestens einen beschichteten zweiten Teil im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält,

- b) Abpumpen der Reinigungsflotte und Kontaktieren des Spülguts mit einem Klarspülgang.

Wie bereits erwähnt, werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung auch dann erzielt, wenn der Hauptreinigungsgang und der Klarspülgang durch Zwischenspülgänge unterbrochen werden. Bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Schritten a) und b) einer oder mehrere Zwischenspülgänge erfolgen.

Auch hier ist die zusätzliche absichtliche Dosierung handelsüblicher Klarspülmittel nicht erforderlich, so daß Verfahren bevorzugt sind, bei denen in Schritt b) kein weiterer Klarspüler absichtlich zugesetzt wird.

Die genannten Verfahren zur Reinigung von Geschirr machen auch die Dosierung von zusätzlichem Regeneriersalz nach mehreren Reinigungsgängen überflüssig. Selbstverständlich sind die Reinigungsverfahren nicht an die Angebotsform der pulverförmigen Reiniger gebunden, so daß auch eine Methode zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, bei der ein erfindungsgemäßer Reinigungsmittelformkörper in den Hauptreinigungsgang der Maschine eingebracht wird, eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist.

Nicht zuletzt ist auch ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung eines oder mehrerer Reinigungsmittelformkörper, umfassend die Schritte

- a) Kontaktieren des verschmutzten Spülguts mit einer wäßrigen Reinigungsflotte aus Wasser und dem bzw. den Reinigungsmittelformkörper(n), wobei der bzw. die Reinigungsmittelformkörper mindestens einen beschichteten zweiten Teil im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält,
- b) Abpumpen der Reinigungsflotte und Kontaktieren des Spülguts mit einem Klarspülgang.

ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Patentansprüche:**1. Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, umfassend**

- a) einen ersten Teil (Basiszusammensetzung), der seine Wirkung im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet; und
- b) einen zweiten Teil, der durch geeignete Beschichtung seine Wirkung im wesentlichen im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine entfaltet,

dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil einen oder mehrere Gerüststoffe aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Trinatriumcitrat in Mengen oberhalb von 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 15 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.**3. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil ein oder mehrere Acidifizierungsmittel aus der Gruppe Citronensäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.****4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der**

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil ein oder mehrere belagsinhibierende Polymere aus der Gruppe der kationischen Homo- oder Copolymere, insbesondere Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid, Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, Polymere, die als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen aufweisen, kationische Polymerisate von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranaloge Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil ein oder mehrere Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des zweiten Teils, enthält.

7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil zusätzlich 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält.
8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des zweiten Teils ein LCST-Polymer umfaßt.
9. Reinigungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das LCST-Polymer ausgewählt ist aus Cellulosederivaten, Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymeren von

Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylamiden und/oder Acrylaten bzw. Acrylsäuren.

10. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das LCST-Polymer ausgewählt ist aus Celluloseethern, Polyisopropylacrylamid, Copolymeren des Polyisopropylacrylamids sowie Blends dieser Substanzen.
11. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die untere kritische Entmischungstemperatur des LCST-Polymers zwischen 20°C und 90°C liegt.
12. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des zweiten Teils aus mehreren Coatingschichten, vorzugsweise aus zwei oder drei Coatingschichten, besteht.
13. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil durch einen Preßvorgang, insbesondere Tablettierung, hergestellt wurde.
14. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil einen Durchmesser zwischen 1 und 30 mm, vorzugsweise zwischen 2,5 und 15 mm und insbesondere zwischen 5 und 10 mm aufweist.
15. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewichts des ersten Teils, enthält.
16. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.
17. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil Citrat(e), vorzugsweise Natriumcitrat, besonders bevorzugt Trinatriumcitrat-Dihydrat, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.
18. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil

Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbo-
nat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere
von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.

19. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der erste
Teil Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere
Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid
(NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxyben-
zolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in
Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von
1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.
20. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der erste
Teil Silberschuttmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole,
der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, be-
sonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%,
vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen
auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.
21. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der erste
Teil weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren,
Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-
%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils be-
zogen auf das Gewicht des ersten Teils, enthält.
22. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der erste
Teil eine flüssige, gelförmige oder pastöse Zusammensetzung zum maschinellen Geschirr-
spülen ist.
23. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der erste
Teil eine teilchenförmige Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen ist.
24. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der erste
Teil eine tablettenförmige Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen ist.
25. Reinigungsmittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil eine mehr-
phasige Tablette, insbesondere eine zwei-, drei- oder vierphasige Tablette ist, wobei bevorzugt
ist, daß die Phasen die Form von Schichten aufweisen.

26. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete zweite Teil die Form einer weiteren Schicht, eines Kerns oder eines auf bzw. in den ersten Teil („Basistablette“) geklebten Körpers aufweist.
27. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil (eine) Kavität(en) aufweist, in der/denen der zweite und gegebenenfalls weitere Teile enthalten sind.
28. Reinigungsmittel nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß erste Teil mindestens zwei Kavitäten aufweist, deren eine den zweiten Teil beinhaltet, während die andere einen weiteren, funktionalisierten Teil beinhaltet.
29. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des ersten Teils an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den ersten Teil, beträgt.
30. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teil bzw. mindestens eine Phase eines mehrphasigen ersten Teils einen Gehalt an nichtionischen Tensiden zwischen 5 und 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den ersten Teil bzw. auf die Phase des ersten Teils, aufweist.
31. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen, gekennzeichnet durch die Schritte
 - A) Herstellung eines Körpers, der einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält,
 - B) Beschichtung des in Schritt A) hergestellten Körpers,
 - C) Vereinigung des beschichteten Körpers mit einer Zusammensetzung, die ihre Wirkung im wesentlichen im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine entfaltet.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung in Schritt A) durch Tablettierung erfolgt.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung in Schritt B) das Aufbringen einer oder mehrerer, vorzugsweise von zwei oder drei Coatingschichten umfaßt.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der in Schritt A) hergestellte Körper in Schritt B) mit einem LCST-Polymer beschichtet wird.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in Schritt C) eine flüssige, gelförmige oder pastöse Zusammensetzung ist.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in Schritt C) eine teilchenförmige Zusammensetzung ist.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in Schritt C) eine tablettenförmige Zusammensetzung ist.
38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in Schritt C) eine mehrphasige Reinigungsmitteltablette ist, die eine Kavität aufweist, in die der beschichtete Körper aus Schritt B) eingeklebt oder eingepreßt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/JP 01/07334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 481 547 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22 April 1992 (1992-04-22)	1,3,6,7, 9,11,13, 18,21, 24-27 31-38
A	page 8, line 51 - line 57; claim 22; example 4	
X	DE 198 34 180 A (BENCKISER NV) 3 February 2000 (2000-02-03) page 5, line 23 - line 26; figures 2-4; example 1	1,7,13, 21,24-27
X	WO 00 06688 A (WOLF NATASCHA ;HERTLING LUDWIG (DE); WIEDEMANN RALF (DE); WAESCHEN) 10 February 2000 (2000-02-10) page 11, line 8 - line 12; figures 2-4; example 1	1,7,13, 21,24-27
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2001

Date of mailing of the international search report

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Richards, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 01/07334

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 100 03 429 A (HENKEL KGAA) 7 September 2000 (2000-09-07) das ganze Dokument ----	1-38
P, X	WO 01 40420 A (HENKEL KGAA) 7 June 2001 (2001-06-07) claims 1-16, 18-24; examples 1-13 ----	1, 8, 10, 11, 13, 20, 24, 31-34, 37, 38
E	WO 01 49815 A (MAGG HARALD ; WIEDEMANN RALF (DE); WAESCHENBACH GUIDO (DE); CARBONE) 12 July 2001 (2001-07-12) das ganze Dokument ----	1-5, 8-13, 15, 20, 24-28
E	WO 01 49816 A (MAGG HARALD ; WIEDEMANN RALF (DE); CARBONELL ENRIC (ES); NEERGAARD) 12 July 2001 (2001-07-12) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P 01/07334

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0481547	A	22-04-1992	US 5133892 A CA 2053399 A1 EP 0481547 A1	28-07-1992 18-04-1992 22-04-1992
DE 19834180	A	03-02-2000	DE 19834180 A1 AU 5163599 A WO 0006684 A1 EP 1100862 A1	03-02-2000 21-02-2000 10-02-2000 23-05-2001
WO 0006688	A	10-02-2000	AU 5768899 A DE 29919579 U1 EP 1100864 A1 WO 0006688 A1	21-02-2000 23-03-2000 23-05-2001 10-02-2000
DE 10003429	A	07-09-2000	DE 10003429 A1 AU 3159300 A WO 0052127 A1 AU 5530400 A DE 19957438 A1 WO 0077151 A1 AU 6152900 A WO 0104258 A1 AU 1706301 A AU 1706901 A AU 2671301 A AU 2839701 A DE 10035781 A1 WO 0144433 A1 WO 0144421 A2 WO 0144434 A1 WO 0144435 A1 US 2001031714 A1	07-09-2000 21-09-2000 08-09-2000 02-01-2001 21-12-2000 21-12-2000 30-01-2001 18-01-2001 25-06-2001 25-06-2001 25-06-2001 25-06-2001 12-07-2001 21-06-2001 21-06-2001 21-06-2001 21-06-2001 18-10-2001
WO 0140420	A	07-06-2001	DE 10019936 A1 AU 2162501 A WO 0140420 A2 DE 19958471 A1	25-10-2001 12-06-2001 07-06-2001 21-06-2001
WO 0149815	A	12-07-2001	DE 19963569 A1 AU 3164401 A WO 0149815 A2	26-07-2001 16-07-2001 12-07-2001
WO 0149816	A	12-07-2001	DE 19963570 A1 AU 2843701 A WO 0149816 A1	26-07-2001 16-07-2001 12-07-2001

Ir **nales Aktenzeichen**

1 _ _ _ P 01/07334

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 481 547 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22. April 1992 (1992-04-22)	1,3,6,7, 9,11,13, 18,21, 24-27
A	Seite 8, Zeile 51 - Zeile 57; Anspruch 22; Beispiel 4	31-38
X	DE 198 34 180 A (BENCKISER NV) 3. Februar 2000 (2000-02-03) Seite 5, Zeile 23 - Zeile 26; Abbildungen 2-4; Beispiel 1	1,7,13, 21,24-27
X	WO 00 06688 A (WOLF NATASCHA ;HERTLING LUDWIG (DE); WIEDEMANN RALF (DE); WAESCHEN) 10. Februar 2000 (2000-02-10) Seite 11, Zeile 8 - Zeile 12; Abbildungen 2-4; Beispiel 1	1,7,13, 21,24-27

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

 Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nales Aktenzeichen

I ... P 01/07334

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 100 03 429 A (HENKEL KGAA) 7. September 2000 (2000-09-07) das ganze Dokument ---	1-38
P,X	WO 01 40420 A (HENKEL KGAA) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Ansprüche 1-16,18-24; Beispiele 1-13 ---	1,8,10, 11,13, 20,24, 31-34, 37,38
E	WO 01 49815 A (MAGG HARALD ;WIEDEMANN RALF (DE); WAESCHENBACH GUIDO (DE); CARBONE) 12. Juli 2001 (2001-07-12) das ganze Dokument ---	1-5, 8-13,15, 20,24-28
E	WO 01 49816 A (MAGG HARALD ;WIEDEMANN RALF (DE); CARBONELL ENRIC (ES); NEERGAARD) 12. Juli 2001 (2001-07-12) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

IPC/EP 01/07334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0481547	A	22-04-1992	US 5133892 A CA 2053399 A1 EP 0481547 A1	28-07-1992 18-04-1992 22-04-1992
DE 19834180	A	03-02-2000	DE 19834180 A1 AU 5163599 A WO 0006684 A1 EP 1100862 A1	03-02-2000 21-02-2000 10-02-2000 23-05-2001
WO 0006688	A	10-02-2000	AU 5768899 A DE 29919579 U1 EP 1100864 A1 WO 0006688 A1	21-02-2000 23-03-2000 23-05-2001 10-02-2000
DE 10003429	A	07-09-2000	DE 10003429 A1 AU 3159300 A WO 0052127 A1 AU 5530400 A DE 19957438 A1 WO 0077151 A1 AU 6152900 A WO 0104258 A1 AU 1706301 A AU 1706901 A AU 2671301 A AU 2839701 A DE 10035781 A1 WO 0144433 A1 WO 0144421 A2 WO 0144434 A1 WO 0144435 A1 US 2001031714 A1	07-09-2000 21-09-2000 08-09-2000 02-01-2001 21-12-2000 21-12-2000 30-01-2001 18-01-2001 25-06-2001 25-06-2001 25-06-2001 25-06-2001 12-07-2001 21-06-2001 21-06-2001 21-06-2001 21-06-2001 18-10-2001
WO 0140420	A	07-06-2001	DE 10019936 A1 AU 2162501 A WO 0140420 A2 DE 19958471 A1	25-10-2001 12-06-2001 07-06-2001 21-06-2001
WO 0149815	A	12-07-2001	DE 19963569 A1 AU 3164401 A WO 0149815 A2	26-07-2001 16-07-2001 12-07-2001
WO 0149816	A	12-07-2001	DE 19963570 A1 AU 2843701 A WO 0149816 A1	26-07-2001 16-07-2001 12-07-2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)